



**Flávio Gonzaga
Castro Santos Silva**

**Modelização dinâmica do processo de digestão
anaeróbia utilizando o modelo ADM1**



**Flávio Gonzaga
Castro Santos Silva**

**Modelização dinâmica do processo de digestão
anaeróbia utilizando o modelo ADM1**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha namorada e à memória do meu irmão.

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Cheng Chia-Yau

professor auxiliar convidado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof. Doutora Isabel Capela, pela amizade e pela forma dinâmica com que encorajou a realização deste trabalho, pelo seu apoio e disponibilidade em termos científicos e pessoais, possibilitando a conclusão desta dissertação.

Agradeço também ao Prof. Doutor Luís Arroja o sentido crítico que me incutiu, e que em muitas ocasiões permitiu o discernimento sobre os conceitos mais relevantes pelos quais um engenheiro se deve pautar.

Aos meus colegas do Departamento de Ambiente e Ordenamento, especialmente ao Filipe Santos, à Margarida Pinho, à Otilia Pereira e à Marta Barbosa, agradeço pelo seu saber partilhado, apoio e camaradagem ao longo das jornadas de trabalho.

Agradeço às pessoas que, de forma mais ou menos directa, colaboraram neste trabalho com as suas sugestões positivas na implementação matemática do modelo: Sérgio Alegre, Prof. Isabel Nunes, Prof. Doutor Avelino Freitas, Prof. Doutora Helena Nadais, Eng. André Queen e Prof. Doutor Luís Tarelho.

Um agradecimento especial aos meus pais, Bernardete e Arlindo, pelo total apoio e compreensão nas minhas ausências prolongadas.

Ao meu grande amigo João Garcia, um grande obrigado pelos excelentes raciocínios científicos e pela música.

À minha companheira de todos os minutos, Filipa Fernandes, um obrigado especial pela inspiração e pela escolha dos melhores caminhos a percorrer.

palavras-chave

Modelização matemática; simulação dinâmica; ADM1; reactor anaeróbio; ácido acético; pasta de papel ao sulfito; ensaio semi-contínuo.

resumo

O presente trabalho propõe a aplicação de um modelo dinâmico para descrever o processo de tratamento anaeróbio, baseado no modelo ADM1. O estudo de modelização compreendeu a designação de variáveis implicadas no processo biológico, a implementação computacional, em duas plataformas informáticas distintas, das equações cinéticas que o descrevem e ainda a verificação do seu desempenho através de simulações para diferentes cenários, entre os quais um ensaio laboratorial semi-contínuo estudando a degradação anaeróbia de um efluente específico gerado numa indústria de pasta de papel pelo processo ao sulfito. Uma análise de incerteza efectuada ao modelo permitiu identificar os parâmetros que mais influenciam o comportamento das variáveis simuladas: a taxa máxima de degradação de acetato (k_{m_ac}), o factor de conversão de acetato em biomassa (Y_{ac}) e a constante de semi-saturação de degradação do acetato (K_{s_ac}).

Após uma estimação destes parâmetros, o modelo foi validado com base no ajuste das simulações a resultados experimentais resultantes da operação laboratorial de um segundo reactor anaeróbio semi-contínuo, utilizado para o estudo de uma condição alimentada distinta – a degradação anaeróbia do mesmo efluente, com adição suplementar de uma fonte de carbono externa.

Conclui-se que o modelo simula relativamente bem a maioria das variáveis implicadas no processo específico de degradação – eficiência de remoção de matéria orgânica, produção de metano, etc. -, apesar destas revelarem alguma sensibilidade a alguns dos parâmetros especificados nas equações do processo anaeróbio. Em geral, nas cargas orgânicas mais elevadas, o modelo desenvolvido tende a desviar-se ligeiramente dos valores de algumas variáveis de estado, subestimando a eficiência de remoção de matéria orgânica. Será necessário proceder a uma calibração mais exacta para tornar possível a aplicação prática das simulações, recorrendo a dados reais.

O esforço de modelização constitui assim uma ferramenta que pode ser utilizada na previsão do desempenho de operações de tratamento anaeróbio à escala industrial, quer em condições estacionárias, quer em condições de elevada variação de carga orgânica. Através da simulação é possível desenvolver prognósticos detalhados e estratégias de controlo de reactores anaeróbios que, de outra forma, só poderiam ser determinadas por medições experimentais dispendiosas e demoradas.

keywords

Mathematical modelling; dynamic simulation; ADM1; anaerobic reactor; acetic acid; sulphite pulping process; semi-continuous assay.

abstract

This work presents the application of a dynamic model describing the anaerobic treatment process, based on ADM1 model. The modelling study consisted of setting the biological process variables, the computational implementation of its kinetic equations into two different software applications, as well as model verification by simulating it for different frameworks, one of those was the laboratorial operation of a semi-continuous assay testing the anaerobic degradation of an effluent generated in a sulphite pulp mill. An uncertainty analysis permitted the identification of the most influential parameters on the behaviour of simulated variables: maximum specific acetate uptake rate (μ_{ac}), yield of biomass on acetate (Y_{ac}) and half-saturation constant for acetate uptake ($K_{s_{ac}}$).

After parameter estimation, the model was validated by means of the simulation fitting to experimental data sets from the laboratorial operation of a second semi-continuous reactor, used for studying a different feed condition – the anaerobic degradation of the same effluent using an external carbon source addition.

It was concluded that the model simulates quite well some of the variables implied on the specific degradation process – organic matter removal, methane production, etc. -, although they revealed some sensitivity to a large number of parameters embedded on the anaerobic process equations. In general, in the higher organic loads, the implemented model trends to deviate slightly the values for several state variables, underestimating the organic matter removal efficiency. It is then necessary to accurately calibrate the mathematical model on existing real data in order to be possible the application of the simulation results in practice.

The modelling efforts can be a valuable tool predicting the performance at full-scale treatment operations, either in steady-state conditions, or in changeable organic load conditions. Through simulation it is then possible to develop detailed prognosis and control strategies for several influent characteristics and operation conditions in the anaerobic reactors, which otherwise could only be determined by time-consuming and expensive measurement phases.

“Nature has laws and we can find them.”

(Isaac Newton)

ÍNDICE GERAL

Índice de tabelas.....	4
Índice de figuras.....	5
Lista de símbolos e abreviaturas.....	6
1. Introdução.....	7
1.1. Enquadramento.....	12
1.2. Perspectiva histórica.....	13
1.3. Fundamentos bioquímicos e microbiológicos.....	14
1.3.1. Hidrólise.....	14
1.3.2. Acidogénese.....	15
1.3.3. Acetogénese.....	16
1.3.4. Metanogénese.....	16
1.4. Monitorização e controlo de reactores.....	18
1.5. Inibição e toxicidade.....	19
1.5.1. Ácidos orgânicos voláteis (AOV)	21
1.5.2. Azoto amoniacal.....	23
1.5.3. Enxofre.....	23
1.5.4. Metais pesados.....	25
2. Objectivos gerais.....	27
3. Modelização.....	31
3.1. Fundamentos matemáticos da modelização.....	35
3.2. Cinética microbiológica.....	36
3.3. IWA “Anaerobic Digestion Model No.1” (ADM1)	40
3.3.1. Estrutura.....	42
3.3.2. Processos bioquímicos.....	48
3.3.3. Processos físico-químicos.....	53
3.3.4. Parâmetros cinéticos, estequiométricos e constantes biológicas.....	57
4. Metodologia.....	61
4.1. Implementação do modelo.....	63
4.1.1. Aquasim® 2.1d.....	65
4.1.2. Matlab/Simulink® 7.0.....	67
4.2. Critérios de avaliação do modelo.....	72
4.2.1. Verificação.....	73
4.2.2. Calibração e ajuste.....	74
4.2.3. Validação.....	75
4.3. Aplicação prática do modelo.....	76
4.3.1. Caso de estudo.....	76
4.3.2. Obtenção de dados experimentais.....	77
5. Resultados.....	81
5.1. Verificação em estado estacionário.....	83
5.1.1. Simulação em Aquasim®.....	84
5.1.2. Simulação em Matlab/Simulink®.....	88
5.2. Verificação em condições dinâmicas.....	93
5.3. Ajuste e calibração do modelo.....	100
5.3.1. Análise de sensibilidade.....	100
5.3.2. Estimação de parâmetros.....	111
5.4. Validação.....	117
6. Análise crítica e sugestões para trabalho futuro.....	123
7. Conclusões gerais.....	129
8. Referências bibliográficas.....	135

Índice de tabelas

Tabela 1	Reacções comuns na digestão anaeróbia, para o caso da degradação de glicose (adaptado de Aquino e Chernicharco, 2005).....	17
Tabela 2	Ácidos orgânicos voláteis mais comuns no processo de digestão anaeróbia, respectivas fórmulas e massas moleculares.....	21
Tabela 3	Vantagem termodinâmica das bactérias redutoras de enxofre sobre as bactérias metanogénicas (adaptado de Stephenson et al., 1994).....	24
Tabela 4	Coeficientes estequiométricos e velocidades de reacção para componentes solúveis (adaptado de Batstone et al., 2002).....	45
Tabela 5	Coeficientes estequiométricos e velocidades de reacção para componentes particulados (adaptado de Batstone et al., 2002).....	46
Tabela 6	Funções de inibição consideradas no desenvolvimento do modelo.....	52
Tabela 7	Coeficientes para as equações líquido-gas.....	55
Tabela 8	Equações de equilíbrio ácido-base.	57
Tabela 9	Constantes bioquímicas extracelulares de primeira ordem (Fonte: Batstone et al., 2002).	58
Tabela 10	Taxas máximas de degradação biológica de substrato (Fonte: Batstone et al., 2002).	58
Tabela 11	Constantes de semi-saturação (Fonte: Batstone et al., 2002).....	58
Tabela 12	Factores de conversão de substrato em biomassa (Fonte: Batstone et al., 2002).....	58
Tabela 13	Coeficientes de respiração endógena (Fonte: Batstone et al., 2002).....	58
Tabela 14	Conteúdo carbonáceo nos componentes (Fontes: Batstone, 2001; Rosen et al., 2006).	59
Tabela 15	Conteúdo em azoto nos componentes (Fontes: Batstone, 2001; Queen, 2006).	59
Tabela 16	Coeficientes estequiométricos (Fonte: Batstone et al., 2002).....	59
Tabela 17	Limites de inibição por pH (Fonte: Batstone et al., 2002).....	60
Tabela 18	Parâmetros de inibição por H_2 (Fontes: Batstone et al., 2002; Queen, 2006).	60
Tabela 19	Parâmetro de inibição por NH_3 (Fonte: Batstone et al., 2002).....	60
Tabela 20	Parâmetro de inibição por défice de substrato secundário (Fonte: Batstone et al., 2002).	60
Tabela 21	Constantes para a fase gasosa (Fonte: Batstone et al., 2002).....	60
Tabela 22	Constantes de equilíbrio ácido-base (Fonte: Batstone et al., 2002).....	60
Tabela 23	Variáveis externas.	60
Tabela 24	Matriz experimental para os ensaios semi-contínuos.....	78
Tabela 25	Condições de arranque para a primeira verificação do modelo em Aquasim®.....	84
Tabela 26	Condições de arranque para a primeira verificação do modelo em Matlab/Simulink®.....	89
Tabela 27	Condições de arranque para a simulação do reactor SC1 (cenário C).....	93
Tabela 28	Resultados da análise de sensibilidade da CQO ₅ remanescente efectuada ao modelo do reactor SC1.....	102
Tabela 29	Resultados da análise de sensibilidade da produção de metano efectuada ao modelo do reactor SC1.	105
Tabela 30	Resultados da análise de sensibilidade da concentração de H^+ efectuada ao modelo do reactor SC1.	108
Tabela 31	Resultados da estimação de parâmetros.	112
Tabela 32	Condições de arranque para a simulação do reactor SC2 (cenário D).....	118

Índice de figuras

Figura 1	Ciclo natural de mineralização biológica (adaptado de Lettinga, 2005).....	9
Figura 2	Etapas do metabolismo anaeróbio.	14
Figura 3	Processos bioquímicos implementados no modelo ADM1 (adaptado de Batstone et al., 2002).	48
Figura 4	Metodologia experimental do desenvolvimento do modelo (adaptado de Jeppsson, 1996).	64
Figura 5	Reacção de acetogénese de butirato implementado em Aquasim®.....	65
Figura 6	Equilíbrio de cargas implementado em Aquasim®.....	65
Figura 7	Interface gráfica do modelo implementado em Aquasim®.....	67
Figura 8	Variável de estado butirato solúvel (S_{bu}) implementada em Matlab/Simulink®.....	69
Figura 9	Equilíbrio de cargas (equação algébrica) implementado em Matlab/Simulink®.....	70
Figura 10	Interface gráfica generalizada do modelo em Matlab/Simulink®.....	71
Figura 11	Monitorização em tempo real do modelo em Matlab/Simulink®.....	72
Figura 12	Fotografia da instalação experimental.	80
Figura 13	Estados dinâmicos do modelo na simulação do cenário A em Aquasim®...	85
Figura 14	Estados dinâmicos do modelo na simulação do cenário B em Aquasim®...	87
Figura 15	Estados dinâmicos do modelo na simulação do cenário A em Matlab/Simulink®.....	90
Figura 16	Evolução temporal da CQO _s experimental (SC1) e simulada (cenário C)....	94
Figura 17	Evolução temporal da produção de metano experimental (SC1) e simulada (cenário C).	95
Figura 18	Evolução temporal da percentagem de metano no biogás, experimental (SC1) e simulada (cenário C).	95
Figura 19	Evolução temporal do pH, experimental (SC1) e simulada (cenário C).....	97
Figura 20	Evolução temporal dos AOV, experimental (SC1) e simulada (cenário C)...	98
Figura 21	Composição relativa do condensado (CL) em ácidos orgânicos voláteis.....	98
Figura 22	Evolução temporal simulada dos microrganismos para o cenário C.....	99
Figura 23	Gráficos de sensibilidade da CQO _s remanescente a diversos parâmetros do modelo.....	103
Figura 24	Gráficos de sensibilidade da produção de metano a diversos parâmetros do modelo.....	106
Figura 25	Gráficos de sensibilidade da concentração de H^+ a diversos parâmetros do modelo.....	109
Figura 26	Comparação entre a evolução de CQO _s antes e depois do ajuste paramétrico.....	113
Figura 27	Remoções médias de CQO _s em função da carga aplicada (SC1; cenário C)	114
Figura 28	Comparação entre a produção de metano antes e depois do ajuste paramétrico.....	115
Figura 29	Comparação entre o pH antes e depois do ajuste paramétrico.....	116
Figura 30	Comparação entre os AOV antes e depois do ajuste paramétrico.....	117
Figura 31	Evolução da CQO _s à saída do reactor experimental (SC2) e simulada (cenário D).....	118
Figura 32	Evolução da produção de metano à saída do reactor experimental (SC2) e simulada (cenário D).	119
Figura 33	Evolução da percentagem de metano no biogás experimental (SC2) e simulada (cenário D).	120
Figura 34	Evolução do pH experimental (SC2) e simulada (cenário D).....	120

Lista de símbolos e abreviaturas

v	Velocidade de degradação de substrato
ρ	Taxa cinética de reacção
τ (TRH)	Tempo de retenção hidráulico
$\delta_{a,r}$	Função de sensibilidade absoluta-relativa
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Entalpia de reacção
μ_{\max}	Velocidade específica máxima de crescimento biológico
®	Marca registada
ADM1	<i>Anaerobic Digestion Model No.1</i>
ASM	<i>Activated Sludge Model</i>
AGCL	Ácidos gordos de cadeia longa
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
ATP	Adenosina-trifosfato
C_i	Conteúdo carbonáceo do componente i
CQO	Carência química de oxigénio
CQO_{rem}	Carência química de oxigénio removida
CQO_s	Carência química de oxigénio solúvel
CSTR	Reactor completamente agitado
et al.	E outros (do latim: <i>et alia</i>)
f	Coeficiente estequiométrico
I	Parâmetro de inibição
K_a	Constante de equilíbrio ácido-base
K_{dec} (K_d)	Coeficiente de respiração endógena
K_{dis}	Constante de desintegração
K_H	Constante de Henry
K_{La}	Coeficiente de transferência de massa
k_m	Taxa máxima de degradação biológica
K_s	Constante de semi-saturação
N_i	Conteúdo em azoto do componente i
p	Pressão parcial do gás
S_i	Componente solúvel
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TRS (tres_x)	Tempo de retenção de sólidos
X_i	Componente particulado
Y	Factor de conversão de substrato em biomassa

Índices em subscrito

Índice	Relativo a...	Índice	Relativo a...
aa	Aminoácidos	hyd	Hidrólise
ac	Acetato	i	Estado
an	Aniões	I	Material inerte
bu	Butirato	IC	Carbono inorgânico
c	Complexos particulados	in	Entrada
c4	Valerato + butirato	IN	Azoto inorgânico
cat	Catiões	j	Processo
ch	Carbohidratos	li	Lípidos
ch4	Metano	liq	Fase líquida
co2	Dióxido de carbono	LL	Limite inferior
dec	Decaimento celular	out	Saída
dis	Desintegração	pr	Proteínas
fa	AGCL	pro	Propionato
gas	Fase gasosa	su	Açúcares
h2	Hidrogénio	UL	Limite superior
hco3-	Bicarbonato	va	Valerato

1. INTRODUÇÃO

A degradação ambiental das bacias hidrográficas ocorre principalmente devido à descarga de altas concentrações de matéria orgânica que provocam o consumo excessivo de oxigénio por parte dos microrganismos, resultando em condições insustentáveis para o equilíbrio biológico no ambiente aquático. A crescente consciência de que o tratamento de efluentes é de importância vital para a prevenção de impactos ambientais em larga escala, resultou na necessidade de desenvolver processos que combinem elevadas eficiências de tratamento com baixos custos de construção e operação.

Os países mais prósperos tendem a investir esforços em sofisticados sistemas/conceitos de protecção ambiental dos seus recursos hídricos, implementando medidas que tentam alcançar a qualidade do ambiente dentro das suas fronteiras. Na essência, estas medidas são altamente contraproducentes para tornar o progresso num instrumento de qualidade de vida à escala global. Pelo contrário, as medidas de protecção ambiental devem ser concebidas e implementadas obedecendo ao ciclo natural de mineralização biológica da matéria orgânica (Figura 1). Por este critério, os processos de degradação anaeróbia tornam-se no passo preponderante do tratamento biológico para eliminação da matéria orgânica biodegradável, em detrimento dos processos aeróbios, como já tinha sido defendido por McCarty nos anos 60 (Lettinga, 2005).

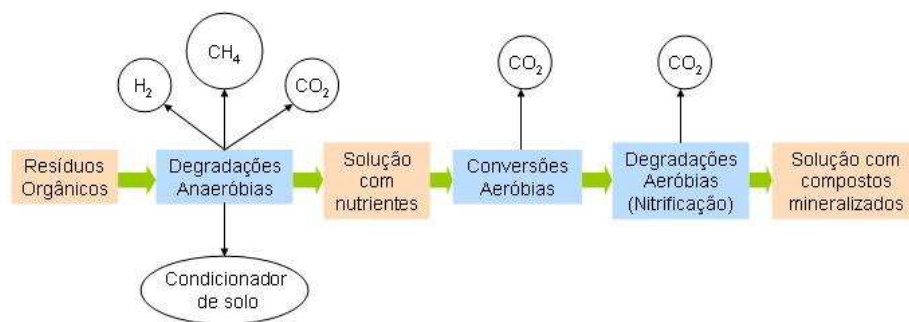


Figura 1: Ciclo natural de mineralização biológica (adaptado de Lettinga, 2005).

Embora continuem a ser processos essenciais e bastante complementares do tratamento anaeróbio, as soluções aeróbias promovem apenas pontos óptimos ambientais para os organismos superiores. Por outro lado, aplicando a metodologia do ciclo natural de mineralização biológica à gestão de efluentes líquidos, ficam disponíveis

todos os nutrientes essenciais para a vida futura, ao mesmo tempo que se torna possível valorizar melhor os desperdícios através de critérios de sustentabilidade e auto-suficiência energética (Lettinga, 2005).

Das muitas opções disponíveis para a gestão de efluentes de todos os sectores da sociedade, o tratamento anaeróbio apresenta vantagens particulares sobre muitos outros processos. O reconhecimento do seu potencial resultou num interesse crescente deste processo biológico aplicado a várias actividades industriais, tendo-se desenvolvido inúmeros trabalhos de investigação nos domínios da ciência e da engenharia, com vista ao melhoramento da tecnologia anaeróbia. Através da produção de metano convertível em energia, sub-produto deste processo, é possível minimizar os custos de operação, bem como até recuperar algum capital inicial (Metcalf & Eddy, 2003; Lee et al., 1989).

De acordo com van Haandel e Lettinga (1994), no metabolismo aeróbio convencional cerca de 67% da matéria orgânica é convertida em biomassa celular, pelo processo denominado anabolismo. Esta particularidade tem profundas implicações nos custos de operação dos sistemas aeróbios devido à larga quantidade de lamas excedentárias produzidas diariamente, o que requer um tratamento posterior para garantir o seu acondicionamento de forma segura. Já no metabolismo anaeróbio, a conversão de matéria orgânica em biomassa celular não ultrapassa geralmente 3%, sendo a restante quantidade convertida, por via catabólica, em CH_4 , CO_2 e produtos finais estabilizados. Desta forma, nos sistemas de tratamento anaeróbio a produção excedentária de lamas biológicas é muito menor, reduzindo significativamente os custos de tratamento posterior. Adicionalmente, a produção de metano pode e deve ser encarada como uma fonte energética facilmente disponível para diferentes aplicações, tais como o fornecimento de calor necessário para o processo anaeróbio (van Haandel e Lettinga, 1994; Peña-Varon, 2002).

No decorrer deste processo biológico, e na ausência de oxigénio, não está presente um aceitador de electrões e, como tal, a conservação da energia necessária para este processo atribui vantagens únicas à opção anaeróbia, mas também algumas limitações (Lee et al., 1989; Gerardi, 2003). As principais vantagens, em comparação com os sistemas aeróbios, prendem-se com:

- Baixa produção de biomassa por unidade de matéria orgânica removida – normalmente um terço a um quinto do tratamento aeróbio de substratos equivalentes, e facilidade de desidratação das lamas;

- Baixa necessidade de nutrientes inorgânicos (fósforo e azoto), em consequência da baixa produção de biomassa;
- Dispensa de arejamento, reduzindo a potência energética a implementar no projecto;
- Sub-produção de metano, tipicamente $0,35 \text{ Nm}^3.\text{kg}^{-1}\text{CQO}_{\text{rem}}$ (Metcalf & Eddy, 2003);
- Possibilidade de manter o estado de dormência dos microrganismos por elevados períodos de tempo (até 18 meses), sem que ocorra deterioração das propriedades microbianas, e podendo retomar a eficiência de tratamento normal num curto prazo (1 a 3 dias);
- Elevada densidade de biomassa activa (1 a 3%) em condições anaeróbias favoráveis;
- Elevada resistência a choques de carga;
- Aptidão para a degradação de compostos recalcitrantes (lenhina, por exemplo) e compostos xenobióticos (organoclorados, por exemplo).

As limitações do processo anaeróbio incluem, entre outras:

- Menores taxas de remoção de substrato por unidade de biomassa – normalmente um quarto a um décimo do conseguido pelo tratamento aeróbio;
- Em alguns casos, as baixas taxas de remoção de substrato e de produção de biomassa podem resultar em períodos significativamente extensos de arranque inicial ou após paragem;
- Necessidade de maiores tempos de residência, aumentando o volume do reactor;
- Proliferação de substâncias corrosivas e maus odores, em resultado da produção de ácidos orgânicos e aldeídos;
- Sensibilidade a compostos inibitórios e tóxicos, tais como oxidantes (O_2 , H_2O_2 , Cl_2), H_2S , CN^- , SO_3^- .

1.1. Enquadramento

A exigência de qualidade e segurança ao nível dos bens comercializados e a crescente consciência ambiental levaram o sector industrial a actuar de forma ecologicamente responsável. Adicionalmente, o número de restrições de índole ambiental, nomeadamente as que incidem na qualidade dos efluentes líquidos tratados, associadas à necessidade de implementar um conjunto de medidas internas que respondam rápida e efectivamente à entrada em vigor do Decreto-Lei nº194/2000 sobre a prevenção e controlo integrados da poluição, impõe que o tratamento de efluentes líquidos seja optimizado e o conhecimento das interacções entre os diferentes processos de uma determinada unidade industrial seja incrementado. Neste contexto, os países europeus têm boas motivações para explorar o mercado da digestão anaeróbia por duas razões significativas: por um lado o aumento dos preços da energia e por outro o aumento de restrições ambientais.

O processo de digestão anaeróbia estabiliza uma vasta variedade de efluentes orgânicos, em estado líquido ou sólido. Tem sido empregue desde sempre para o tratamento de esgoto doméstico e pecuário, mas é sobretudo no tratamento de efluentes industriais que o papel deste processo biológico se tem destacado mais recentemente. Mais de trinta tipos de indústrias foram já identificados como potenciais emissores de correntes passíveis de tratamento anaeróbio, tais como as indústrias alimentar, da refinação de açúcar, do processamento de pasta de papel, química, farmacêutica, cosmética e de lacticínios. É um processo particularmente vantajoso para efluentes com elevada carga orgânica e com temperaturas acima da ambiente, pois nestes casos os tratamentos aeróbios tornar-se-iam dispendiosos e inviáveis, devido à necessidade de fornecimento de grandes quantidades de oxigénio (Monnet, 2003; Peña-Varon, 2002).

Muitas destas indústrias utilizam a digestão anaeróbia como uma etapa de pré-tratamento tendo em vista a redução de custos com as lamas produzidas, com o tratamento global, ou por questões de controlo de odores. Por exemplo, a indústria de pasta de papel gera elevados volumes de efluentes líquidos altamente heterogéneos contendo compostos como a lenhina, químicos de digestão e compostos intermediários. Neste caso, o tratamento anaeróbio é utilizado como pré-tratamento, separando as correntes a tratar e comportando assim parte da remoção da matéria orgânica, para que seja economizada uma quantidade significativa de energia no tratamento aeróbio (Monnet, 2003).

1.2. Perspectiva Histórica

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre naturalmente em ambientes com elevada escassez ou ausência de oxigénio. Os factos históricos indicam que este processo é uma das mais antigas tecnologias, tendo sido durante muito tempo utilizada de forma empírica pela comunidade agrícola na produção de fertilizantes a partir de estrume de gado. Alguns registos da utilização do biogás para aquecimento de água na região de Assíria remontam para 1000 anos a.C., mas só no século XVII van Helmont postulou a emanção de gases inflamáveis a partir da decomposição de matéria orgânica. Um século depois, Alessandro Volta anunciou uma correlação directa entre a quantidade de matéria orgânica decomposta e a quantidade de gases produzida. Finalmente, em 1808, Sir Humphry Davy demonstrou a presença de metano nos gases emergentes da digestão anaeróbia (Lusk, 1998).

No entanto, a industrialização da digestão anaeróbia só terá começado em 1859 com a primeira estação de tratamento anaeróbio em Bombaim, Índia. A partir de 1895, o biogás produzido numa ETAR em Exeter, Inglaterra, foi recolhido e utilizado como combustível na iluminação pública. Nos anos 30, Buswell e outros autores conduziram trabalhos de investigação que identificaram e documentaram as bactérias anaeróbias e as condições ambientais que promovem este processo biológico (Monnet, 2003).

De entre toda a tecnologia de processos anaeróbios, as instalações rurais para estabilização de estrumes pecuários são as mais amplamente difundidas, estimando-se a existência de seis a oito milhões de unidades de base tecnológica rudimentar em todo o mundo, fornecendo combustível para cozinha e iluminação, apresentando diferentes graus de sucesso. Na Europa, a difusão deste processo gozou de um franco desenvolvimento a partir da II Guerra Mundial, em parte decorrente da crise do abastecimento energético (Lusk, 1998).

Até há pouco tempo, encontrava-se disponível pouca informação sobre os requisitos ambientais da microbiologia anaeróbia, em parte devido à complexa interacção bioquímica do processo. Este facto contribuiu largamente para a má reputação dos sistemas anaeróbios, aliado por um lado à falta de interesse comercial e de formação técnica de operadores, e por outro à falta de dados de operação e de investigação académica (Gerardi, 2003). Felizmente, à medida que foi aumentando o conhecimento científico sobre este processo biológico, emergiram novos equipamentos e técnicas de operação. O resultado foi a generalização da ocorrência do processo dentro de um sistema fechado (reactor) e recorrendo a sistemas de aquecimento e mistura, tendo em

vista a optimização das vantagens do tratamento por digestão anaeróbia. Surgem assim diferentes ofertas de reactores (UASB, processo de contacto, ASBR, ABR, etc.), cada qual mais adequado para determinado efluente e para o desenvolvimento de determinada biomassa.

1.3. Fundamentos bioquímicos e microbiológicos

A degradação anaeróbia ocorre em consequência de uma série de interacções metabólicas entre várias espécies de microrganismos. O papel microbiano depende da finalidade do processo a ser utilizado, do ponto de vista da engenharia do ambiente: tratamento de efluentes (remoção de matéria orgânica), produção de metano ou estabilização e sanitização de resíduos. De uma forma geral, ocorre em quatro etapas, levadas a cabo por grupos distintos de microrganismos, em que a matéria orgânica complexa é sequencialmente convertida, através de compostos intermediários, a metano e dióxido de carbono (Toerien et al., 1970). Um diagrama simples do processo é representado na Figura 2.

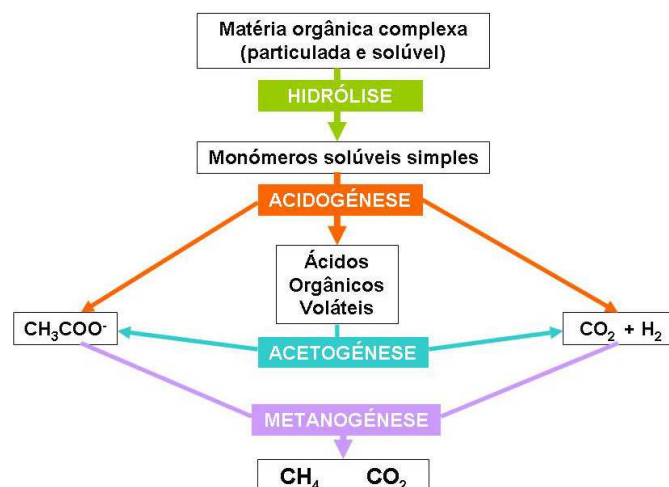


Figura 2: Etapas do metabolismo anaeróbio.

1.3.1. Hidrólise

Sendo um processo endoenergético, esta etapa consiste na desintegração de moléculas complexas solúveis e insolúveis em compostos mais simples, podendo então ser transportados para o interior das células e submetidos a posterior metabolização. Esta etapa preliminar ocorre da seguinte forma: bactérias fermentativas primárias (famílias *Streptococcaceae* e *Enterobacteriaceae*) anexam-se à partícula, libertam enzimas para a sua vizinhança e beneficiam assim dos produtos solúveis libertados na

reacção enzimática (Batstone et al., 2002). As proteínas são assim convertidas via polipeptídeos em aminoácidos, os carboidratos são degradados a açúcares simples, e os lípidos transformados em ácidos gordos de cadeia longa e glicerina. Em algumas situações específicas, a taxa de hidrólise pode ser limitante para a velocidade global da digestão anaeróbia, uma vez que a velocidade de conversão dos lípidos torna-se muito baixa a temperaturas inferiores a 20°C (van Haandel e Lettinga, 1994).

Novaes (1986) refere que existem ainda outros microrganismos envolvidos na etapa inicial da digestão anaeróbia, tais como alguns protozoários flagelados e alguns fungos, capazes de produzir enzimas importantes na quebra de ligações moleculares de compostos de lenhina e celulose.

Em geral, considera-se que esta etapa extra-celular segue uma cinética de primeira ordem. No entanto, em sistemas biológicos cujos rácios biomassa/substrato são suficientemente baixos para serem considerados limitantes, pode ser utilizada uma cinética de Contois (Batstone et al., 2002).

1.3.2. Acidogénese

Os compostos dissolvidos no passo anterior são transportados para o interior das células das bactérias fermentativas onde são catabolizados, sendo posteriormente excretados como compostos mais simples, tais como ácidos orgânicos voláteis, álcoois, ácido láctico e compostos minerais (dióxido de carbono, hidrogénio, amónia e sulfureto de hidrogénio gasoso) (van Haandel e Lettinga, 1994).

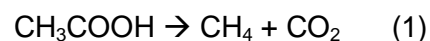
A fermentação acidogénica é levada a cabo por um grupo diversificado de bactérias (*Clostridium*, *Bifidobacterium* e *Lactobacillus*, por exemplo), a maioria das quais são anaeróbias obrigatórias. No entanto, algumas são anaeróbias facultativas e podem assim metabolizar a matéria orgânica por via oxidativa. Esta é uma ocorrência importante nos reactores anaeróbios na medida em que, de outra forma, a presença eventual de oxigénio dissolvido na corrente a tratar poderia tornar-se tóxica para os microrganismos anaeróbios obrigatórios, tais como os metanogénicos (Gerardi, 2003; van Haandel e Lettinga, 1994).

1.3.3. Acetogénese

Nesta etapa, os produtos da acidogénese são metabolizados por bactérias fermentativas, tais como *Syntrobacter wolinii* e *Syntrophomonas wolfei*, e convertidas em produtos finais destinados à síntese de metano (acetato, hidrogénio e dióxido de carbono). Como se indica na Figura 2, uma fracção da carência química de oxigénio (CQO) inicial é convertida em acetato. Dependendo do estado de oxidação da matéria orgânica original, sua formação é acompanhada pela formação de dióxido de carbono ou hidrogénio. Em efluentes complexos, verifica-se a ocorrência das duas reacções em paralelo, mas geralmente forma-se mais hidrogénio do que dióxido de carbono, devido ao número médio de electrões disponíveis na matéria orgânica ser mais propício à redução do hidrogénio. (van Haandel e Lettinga, 1994; Peña-Varon, 2002).

1.3.4. Metanogénese

Esta etapa é a que geralmente limita a velocidade e a eficiência do tratamento anaeróbio, embora a baixas temperaturas seja a hidrólise o passo responsável pela baixa velocidade, como foi referido anteriormente. O metano é produzido a partir do acetato ou pela redução do dióxido de carbono em presença de hidrogénio, denominando-se respectivamente metanogénese acetoclástica (equação 1) ou metanogénese redutora (equação 2) (Gerardi, 2003; van Haandel e Lettinga, 1994):



A produção de metano é, em geral, mais rápida quando se trata do processo redutor, devido a maiores taxas de crescimento deste tipo de microrganismos (Gerardi, 2003). No entanto, o facto da concentração de hidrogénio nos digestores se encontrar habitualmente limitada resulta que a reacção acetoclástica se processa de forma maioritária (van Haandel e Lettinga, 1994; Verma, 2002). Com efeito, existe uma relação simbiótica entre as espécies produtoras e as consumidoras de hidrogénio, uma vez que pequenas variações na concentração de hidrogénio podem modificar os produtos das etapas anteriores, nomeadamente da acidogénese. Este mecanismo simbiótico é designado por sintrofismo, e as espécies neles envolvidas por microrganismos sintróficos (Aquino e Chernicharo, 2005). Gunnerson e Stuckey (1986) indicam que o aumento da pressão parcial de hidrogénio favorece termodinamicamente a metanogénese redutora em detrimento da via acetoclástica, uma vez que as espécies acetogénicas deixarão de

produzir acetato, passando a produzir outros ácidos, como pode ser descrito pelas reacções inversas das equações 6, 7 e 8, na Tabela 1. Harper e Pohland (1987) sugerem ainda que apenas com pressões parciais de hidrogénio inferiores a 10^{-4} atm é que se garante o bom desempenho e estabilidade do sistema anaeróbio de tratamento, assegurando a produção contínua de ácido acético a partir da corrente a tratar, e sem provocar inibição da capacidade de utilização de acetato (Harper e Pohland, 1987; Aquino e Chernicharo, 2005). Reineke (2001) conclui que esta associação simbiótica entre bactérias fermentativas e metanogénicas conduz os processos anaeróbios a rendimentos energéticos muito baixos, quando comparados com as oxidações aeróbias.

Na Tabela 1 encontram-se resumidos os processos químicos mais relevantes inerentes à digestão anaeróbia.

Tabela 1: Reacções comuns na digestão anaeróbia, para o caso da degradação de glicose (adaptado de Aquino e Chernicharo, 2005).

Etapa	Reacção	ΔG (kJ)	Eq.
Acidogénese	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$ (glicose) (acetato)	-206	(3)
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$ (glicose) (propionato)	-358	(4)
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$ (glicose) (butirato)	-255	(5)
Acetogénese	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ (propionato) (acetato)	+76,1	(6)
	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$ (propionato) (acetato)	+72,2	(7)
	$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ (butirato) (acetato)	+48,1	(8)
Metanogénese	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ (acetato) (metano)	-31	(9)
	$H_2 + \frac{1}{4}HCO_3^- + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}H_2O$ (hidrogénio) (metano)	-33,9	(10)
	$HCOO^- + \frac{1}{4}H_2O + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}HCO_3^-$ (formiato) (metano)	-32,6	(11)

Nos reactores que tratam efluentes com elevadas concentrações de ácidos orgânicos voláteis (AOV), como é o caso do ácido acético em estações de tratamento de efluentes de algumas indústrias da pasta de papel, é muito comum encontrarem-se espécies metanogénicas dos géneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (Peña-Varon, 2002). Uma vez que estas bactérias apresentam taxas de crescimento muito mais lentas que as demais, as condições do sistema anaeróbio devem ser, regra geral, cuidadosamente mantidas sob os requisitos bioquímicos e ambientais destes microrganismos, até porque são também estes os mais sensíveis a condições adversas e choques ambientais (Lee et al., 1989; McCarty, 1964).

1.4. Monitorização e controlo de reactores

A gestão de uma estação de tratamento por digestão anaeróbia passa pela utilização de estratégias e tecnologias para a monitorização contínua da evolução das diferentes variáveis que intervêm no processo, uma vez que a utilização proveitosa da tecnologia anaeróbia requer um equilíbrio contínuo entre diferentes tipos de bactérias e processos. O reactor deve permanecer estável, evitando que as mudanças esporádicas nas condições ambientais possam comprometer a qualidade do tratamento. Esta necessidade de controlar o processo é ainda mais imperiosa se o reactor for operado em condições extremas, com substratos muito biodegradáveis, com cargas orgânicas elevadas ou baixos tempos de retenção hidráulica (Mata-Alvarez, 2003).

Não existe um só parâmetro cuja monitorização permita indicar sistematicamente o mau funcionamento do sistema, sendo antes um conjunto de parâmetros que interagem. Parâmetros como a carência química de oxigénio (CQO), os sólidos suspensos voláteis (SSV) e a produção de metano são utilizados habitualmente para avaliar o desempenho dos digestores anaeróbios. Também o pH é um parâmetro relevante para ser medido directamente e relacionado com a concentração de ácidos voláteis e com a alcalinidade (Boe, 2006). A concentração de H_2 determina a velocidade de degradação de alguns compostos intermediários pelas espécies sintróficas, sendo um parâmetro potencialmente vantajoso no controlo do processo (Pereira, 2003). No entanto, a monitorização em tempo real deste parâmetro é ainda uma tarefa bastante difícil e onerosa.

Ruiz et al. (2002) corroboram o caudal e a concentração de H_2 como parâmetro mais indicado na monitorização e controlo, acrescentando ainda a concentração de CO , na fase gasosa, e a concentração de ácido propiónico na fase líquida. Com base numa análise de sensibilidade efectuada, os autores refutam a utilização da concentração de metano no biogás ou a alcalinidade total como parâmetros de controlo.

Um dos parâmetros de excelência para a monitorização do processo é a concentração de ácidos voláteis (AOV). Estes compostos são sintetizados numa fase intermédia e as bactérias metanogénicas são responsáveis pela sua metabolização. Se ocorrerem condições hostis à comunidade metanogénica, a sua taxa de utilização abrandará imediatamente e ocorrerá um aumento súbito das suas concentrações.

Para o ajuste do pH, é conveniente a adição de alcalinidade para garantir um efeito tampão. Quando a alcalinidade devida aos AOV ultrapassa a alcalinidade devida ao bicarbonato, o sistema torna-se instável, podendo sofrer quedas sensíveis de pH a

qualquer aumento da concentração de AOV. Pode utilizar-se cal ou soda, mas preferencialmente deve usar-se bicarbonato, que eleva directamente o valor da alcalinidade e do pH sem que ocorra dissolução de CO_2 . O limite mínimo recomendado é de $1000 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (Lee et al., 1989), sendo a gama apropriada de 2500 a $5000 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (McCarty, 1964).

Enquanto nas unidades industriais de maior capacidade de tratamento, parâmetros como o pH, a produção e a composição do biogás e o potencial redox são continuamente monitorizados através de sensores electrónicos e registados através de software específico (originando uma resposta automática pré-programada ou um alerta para que se tomem decisões em resposta aos desequilíbrios), nas unidades mais pequenas esse controlo é empírico e dependente do bom senso do operador, exigindo-se maior sensibilidade prática para parâmetros facilmente observáveis como por exemplo o pH e a produção de biogás (Chynoweth e Pullammanappallil, 2000; Mata-Alvarez, 2003).

É importante determinar com prontidão se o processo se encontra em período de sobrecarga ou se está a ocorrer alguma outra perturbação que possa afectar a sua eficiência. É também conveniente identificar precocemente as possíveis perturbações para assim reconduzir o sistema a uma operação estável. Os melhores indicadores são aqueles melhor reflectem o estado actual de um sistema anaeróbio, e que são facilmente mensuráveis, preferencialmente *on-line* (Boe, 2006). Deve dispor-se de um algoritmo de diagnóstico ou de identificação de estados, com base na observação das variáveis adequadas, que proporcione uma grande quantidade de informação, com uma boa sensibilidade e no menor tempo possível (Ruiz et al., 2002). Além disso, as respostas dos parâmetros aos eventuais desequilíbrios devem ser significativas em comparação com flutuações de base (Boe, 2006).

1.5. Inibição e toxicidade

São frequentes, em muitas linhas de tratamento, mudanças súbitas nas condições ambientais, tais como a introdução de substâncias tóxicas no digestor, alterações de pH, variação brusca de carga, etc. Nestes casos, o processo torna-se instável, operando a uma eficiência de remoção mais baixa do que em condições normais. Em casos extremos, pode mesmo ocorrer a perda total da actividade microbiana, o que poderá implicar um rearranque moroso e oneroso do processo, no caso de o novo inóculo não conter uma concentração suficientemente elevada de microrganismos metanogénicos (McCarty, 1964). Em boa medida, o bom desempenho do processo anaeróbio depende

do equilíbrio dinâmico entre todas as espécies, com especial destaque para o balanço entre acetato produzido e subsequentemente consumido pelas espécies metanogénicas, devido à relação sintrófica anteriormente descrita.

Como já foi referido, a metanogénese é o passo mais crítico, do ponto de vista da sensibilidade biológica do processo anaeróbio. Ao contrário dos restantes microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia, os metanogénicos foram colocados num grupo evolucionário (Arqueobactérias) distinto dos seres eucarióticos e das bactérias procarióticas, onde se englobam as formas de vida mais primitivas do planeta. A parede celular destes microrganismos não contém ácido murâmico e a membrana celular não contém nenhum éter lipídico como constituinte maioritário. Contêm ainda coenzimas particularmente especializadas na redução de dióxido de carbono a metano e no transporte de H_2 . As características únicas da composição da parede celular tornam estas bactérias muito sensíveis à toxicidade de muitos ácidos gordos. Adicionalmente, a falta de um invólucro celular protector na maioria delas pode facilitar a lise da célula durante choques de carga (Gerardi, 2003; Flor, 2006).

A investigação e desenvolvimento na área da toxicidade e inibição da metanogénese tem sofrido recentemente grande evolução, com a descoberta da capacidade de adaptação destes microrganismos a substâncias que antes se pensava serem totalmente tóxicas e, ao contrário da ideia comum, as bactérias metanogénicas não são de um modo geral mais sensíveis a tóxicos do que as aeróbias. Além do mais, as bactérias anaeróbias têm uma considerável capacidade de aclimação às condições de operação e aos compostos considerados tóxicos. É de salientar que a toxicidade de qualquer composto só se faz sentir a partir de uma determinada concentração, antes da qual poderá ocorrer ou não alguma inibição da actividade microbiana. Contudo, devido à baixa taxa de crescimento celular, os efeitos nocivos podem ser muito prolongados, dependendo largamente do tempo de exposição e do rácio entre a concentração de tóxico e a quantidade de biomassa (McCarty, 1964; Gerardi, 2003). Os factores que determinam o grau de toxicidade de uma determinada substância incluem ainda considerações sobre a capacidade bacteriana de aclimação, sobre o estado estacionário da operação e sobre a eventual presença de mais compostos tóxicos (Gerardi, 2003).

A toxicidade e inibição nos digestores anaeróbios podem manifestar-se de forma aguda ou crónica. A primeira resulta de curta exposição de microrganismos não aclimatados ao tóxico, enquanto a segunda resulta de exposições mais prolongadas. Em

geral, as populações podem aclimatar-se à toxicidade de duas formas: reparando, por um lado, os sistemas enzimáticos danificados por forma a reajustar o metabolismo em função da presença do tóxico e, por outro lado, fazendo aumentar a população microbiana por forma a repartir os efeitos tóxicos por uma maior quantidade de células, aumentando a resistência global da comunidade (Gerardi, 2003).

Os indicadores de toxicidade podem aparecer mais ou menos rapidamente, dependendo do tipo de tóxicos e das suas concentrações. Estes incluem o desaparecimento de hidrogénio, o desaparecimento de metano, a queda da alcalinidade e do pH e o aumento das concentrações de AOV (Gerardi, 2003).

1.5.1. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

Um dos mais importantes factores de instabilidade observados na maioria dos sistemas anaeróbios é a acumulação de produtos intermediários das reacções bioquímicas, em consequência das perturbações das condições estacionárias, do pH ou da temperatura. Os compostos intermediários mais importantes são os ácidos orgânicos voláteis (Tabela 2), em particular os ácidos acético e propiónico. Quanto maior a quantidade de ácidos voláteis acumulados, maior será o impacto na alcalinidade e no pH do digestor (Gerardi, 2003). McCarty (1964) e Lee et al. (1989) indicam como prejudiciais concentrações de ácidos voláteis superiores a 2000 mg.L⁻¹.

Tabela 2: Ácidos orgânicos voláteis mais comuns no processo de digestão anaeróbia, respectivas fórmulas e massas moleculares.

Nome comum	Fórmula	Massa molecular
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,053
Ácido propiónico	CH ₃ CH ₂ COOH	64,079
Ácido n- butírico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	88,106
Ácido iso-butírico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	88,106
Ácido n-valérico	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	102,133
Ácido iso-valérico	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	102,133
Ácido n-capróico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	116,160

Num reactor estável, operando sob condições óptimas de crescimento microbiano, e na ausência de factores de perturbação, as etapas metabólicas decorrerão em passos coordenados, de forma a garantir uma equalização nas taxas de produção e consumo dos compostos intermediários. Nesses casos, não irá ocorrer acumulação significativa de AOV e o processo estará a operar em condições próximas do equilíbrio dinâmico. No

entanto, esta condição raramente é observada em estações de tratamento de efluentes, devido às quase inevitáveis variações de carga e de composição do efluente.

É sugerido por diversos autores como Kuang (2002) e Galbraith et al. (1971) que a toxicidade destes compostos se deve ao seu efeito nocivo nos canais de transporte das células bacterianas, induzindo a lise do protoplasto.

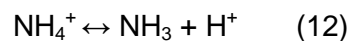
A acumulação de AOV pode ocorrer em virtude da não observância das condições ideais de crescimento e das limitações termodinâmicas. Em geral, a sua detecção num sistema de controlo reflecte uma disfunção cinética entre os produtores e os consumidores de ácido (Boe, 2006). É importante salientar que a presença de ácidos voláteis no reactor reflecte apenas uma condição de instabilidade, não é *per se* a causa do distúrbio, embora represente também algumas consequências posteriores. Esta acumulação não deve ser encarada como inevitável, mas sim como um sintoma de lesão numa ou mais etapas do processo biológico (McCarty, 1964; Lee et al., 1989; Aquino e Chernicharo, 2005).

Nos reactores anaeróbios industriais, ocorrem dois grandes problemas práticos associados à formação e acumulação de AOV, nomeadamente de propionato, butirato e outros compostos mais pesados do que o acetato. O primeiro é que tais compostos não são substratos directos da metanogénese, ou seja, a estabilidade do reactor passa a depender não só da boa actividade dos microrganismos metanogénicos, mas também dos que com eles coexistem em simbiose, por questões de equilíbrio químico. O segundo é que a actividade dos microrganismos acetogénicos, e consequentemente a produção de acetato a partir de propionato e butirato, é termodinamicamente inibida por concentrações relativamente elevadas de hidrogénio e acetato (Aquino e Chernicharo, 2005).

Pode observar-se na Tabela 1 que as reacções acetogénicas descritas pelas equações 6, 7 e 8 não são termodinamicamente viáveis nas condições padrão. Estas apenas ocorrem devido à interacção com a metanogénese. Somando as equações 6, 9 e 10, obtém-se uma equação global cuja energia livre, em condições padrão, totaliza -56,6 kJ.mol⁻¹, valor termodinamicamente favorável, mas contudo baixo. De facto, esta pequena quantidade de energia tem que ser repartida pelas três espécies envolvidas (acetogénicos, metanogénicos acetoclásticos e metanogénicos redutores), e esta limitação energética é suficiente apenas para a síntese de 0,33 mol de adenosina-trifosfato (ATP), justificando provavelmente as suas baixas taxas de crescimento (Aquino e Chernicharo, 2005; Gerardi, 2001).

1.5.2. Azoto amoniacal

O azoto amoniacal, normalmente entendido como sendo $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$, é um nutriente fundamental e um tampão de pH importante nos processos anaeróbios, podendo no entanto ser a causa de ruptura do processo para certas concentrações e condições de operação (Duarte et al., 1987). A amónia é habitualmente formada durante processos anaeróbios de tratamento de efluentes contendo proteínas ou ureia, derivados de efluentes industriais específicos ou de esgotos municipais altamente concentrados. As duas formas químicas (ião amónia e amoníaco) estão em equilíbrio, dependendo do pH:



Assim, a altas concentrações de H^+ , a toxicidade deve-se ao ião amónia dissolvido, uma vez que o equilíbrio se desloca para a esquerda. Pelo contrário, se o pH for suficientemente elevado, acima de 7,6, a inibição fica a dever-se à forma amoniacal gasosa. Esta última está descrita como inibitória a concentrações muito mais baixas do que o ião amónia. Está ainda indicado que concentrações de azoto amoniacal entre 50 e 200 mg.L^{-1} apresentam um efeito benéfico no processo biológico, entre 1500 e 3000 mg.L^{-1} se traduzem em inibição se o pH for elevado, e acima de 3000 mg.L^{-1} revelam toxicidade, independentemente do valor do pH (McCarty, 1964).

Na prática, o equilíbrio do azoto traduz de alguma forma o desempenho do crescimento microbiano, uma vez que os microrganismos são capazes de converter o azoto amoniacal em azoto orgânico, incorporado no protoplasma celular. De facto, um aumento de azoto orgânico com diminuição da concentração amoniacal indica síntese bacteriana e condições não-tóxicas, enquanto o oposto indica morte celular e ambiente tóxico (McCarty e McKinney, 1961).

1.5.3. Enxofre

As células necessitam de enxofre solubilizado (HS^-) como nutriente de crescimento, apesar deste composto se tornar tóxico em concentrações elevadas (Gerardi, 2003), aumentando com a diminuição do estado de oxidação do enxofre, sendo o ácido sulfídrico a espécie considerada mais tóxica. Apesar de depender inversamente do pH, é esta a forma que mais abunda após a redução biológica de efluentes contendo formas inorgânicas, tais como sulfatos, sulfitos e tiosulfatos, muito comuns em efluentes industriais e agro-alimentares (McCarty, 1964). Outra forma de ocorrência deriva da degradação de proteínas contidas nos efluentes, uma vez que os aminoácidos cisteína,

cistina e metionina incorporam grupos sulfurosos (Gerardi, 2003). Pensa-se que esta toxicidade se deve ao facto de que a molécula não-ionizada consegue difundir-se muito facilmente através da membrana celular (Vijayaraghavan e Murthy, 1997).

De facto, o tratamento anaeróbio de efluentes ricos em sulfatos admite ainda alguns desafios, uma vez que, além destes causarem inibição metanogénica, a presença do enxofre leva ainda à proliferação de um grupo de bactérias especializado na sua redução. Em condições não-limitantes, estas bactérias redutoras de enxofre (géneros *Desulfovibrio* e *Desulfuromonas*) ocupam o mesmo nicho ecológico das metanogénicas, competindo pelos mesmos substratos (acetato e hidrogénio). No entanto, as espécies redutoras de enxofre encontram-se significativamente privilegiadas do ponto de vista termodinâmico, apresentando energias livres de Gibbs mais favoráveis (Stephenson et al., 1994), como está patente na Tabela 3.

Tabela 3: Vantagem termodinâmica das bactérias redutoras de enxofre sobre as bactérias metanogénicas (adaptado de Stephenson et al., 1994).

Grupo bacteriano	Reacção	ΔG (kJ)	Eq.
Metanogénico	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-135,1	(13)
Redutor de enxofre	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-154,0	(14)
Metanogénico	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-28,5	(15)
Redutor de enxofre	$\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	-47,3	(16)

Por cada grama de CQO metabolizado pela comunidade metanogénica, são reduzidos a sulfureto de hidrogénio 1,5 g de sulfatos (Gerardi, 2003). Esta espécie química é pouco solúvel, pelo que uma porção formada escapa-se para a fase gasosa. Os sulfuretos produzidos na fase líquida podem existir de forma livre ou indissociada, dependendo do pH do meio aquoso. Geralmente, os sulfuretos de metais pesados são insolúveis e precipitam na solução, não representando qualquer toxicidade para os microrganismos. Os restantes iões solúveis formam um ácido fraco que se ioniza na solução, dependendo do pH. Em geral, podem ser toleradas concentrações de sulfuretos até 100 mg.L⁻¹ e, eventualmente, até 200 mg.L⁻¹, após operação contínua com aclimação (McCarty, 1964). Assim sendo, os sulfuretos causam dois tipos de problemas nos processos anaeróbios: inibição do crescimento bacteriano devido à precipitação de alguns metais requeridos como nutrientes e toxicidade em concentrações elevadas (Gerardi, 2003).

O efeito nocivo do sulfureto de hidrogénio gasoso pode ser atenuado pela rápida produção de CO₂, CH₄ e H₂. As estratégias de tratamento passam pelo rigoroso controlo

do pH e pela adição de alcalinidade, tendo em vista promover o consumo de H_2S , invertendo o sentido das equações (14) e (16), na Tabela 3. Poderão ser ainda tomadas medidas para a inibição das bactérias redutoras de enxofre recorrendo à adição de molibdénio. Outra alternativa é a remoção dos sulfuretos por precipitação química ou por pré-lavagem numa coluna de absorção (Stephenson et al., 1994; McCarty, 1964).

No entanto, como se verá em seguida, os sulfuretos desempenham ainda um papel relevante no controlo da toxicidade de alguns metais pesados na digestão anaeróbia.

1.5.4. Metais pesados

Numerosos metais pesados como o cobalto, o cobre, o ferro e o níquel são frequentemente encontrados em efluentes e lamas transferidas para os digestores anaeróbios. Estes metais provocam impactos negativos na eficiência do tratamento e nos custos de operação, incluindo a sua acumulação nas lamas biológicas. Esta acumulação deve-se a um fenómeno de adsorção do metal solubilizado na superfície da parede celular carregada negativamente (Gerardi, 2003).

Para além disso, está demonstrado que muitos metais pesados são responsáveis pela inactivação de um vasto grupo de enzimas importantes, reagindo com os seus grupos sulfidrílo (-SH) (Mosey e Hughes, 1975). Estes autores referem ainda que a toxicidade de muitos iões metálicos está relacionada com o produto de solubilidade dos sais de enxofre, o que implica existir uma relação entre a concentração de sulfuretos e o grau de inibição pelos metais.

De facto, as concentrações às quais ocorre toxicidade são muito variáveis entre os digestores anaeróbios, o que pode ser explicado pela presença de diferentes concentrações de sulfureto. Os sulfuretos formados pela redução biológica do sulfato previnem efectivamente os efeitos tóxicos de metais como cobre, zinco e níquel, removendo-os da fase líquida por precipitação (Lawrence e McCarty, 1964). Esta reactividade dos metais pesados aos iões de enxofre pode ser encarada como uma proveitosa estratégia de controlo: apesar de baixas concentrações de alguns metais apresentarem toxicidade relativamente elevada, estes podem ser tolerados em concentrações mais elevadas se existir sulfureto suficiente para actuar como precipitante do metal (Hayes e Theis, 1976). Lawrence e McCarty (1964) concluíram que a toxicidade resulta quando as concentrações dos metais pesados excedem a concentração

equivalente de sulfuretos para a reacção de precipitação, sendo de cerca de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfuretos para cada 1 mg.L^{-1} de metal pesado presente. No mesmo estudo, os autores indicam que a adição de sulfuretos ou de precursores do sulfureto permite aumentar a tolerância aos efeitos dos metais tóxicos em cerca de 10%. No entanto, é necessário não negligenciar o facto de que os sulfuretos solúveis podem ser bastante nocivos, como foi referido anteriormente, e que as concentrações elevadas devem ser evitadas.

2. OBJECTIVOS GERAIS

O trabalho apresentado propõe a simulação do processo de tratamento de um efluente maioritariamente constituído por ácido acético, designado por condensado, proveniente da indústria de produção de pasta de papel.

O grande objectivo do trabalho proposto é a construção de uma ferramenta para o aperfeiçoamento de operações de tratamento anaeróbio do efluente referido, através da modelização matemática, recorrendo à implementação informática do modelo desenvolvido pela “International Water Association” (IWA) “Anaerobic Digestion Model No.1” (ADM1).

Os objectivos específicos mais proeminentes correspondem a:

- Estudo e compreensão do modelo ADM1, transpondo a sua notação matricial para equações bioquímicas e físico-químicas;
- Pesquisa bibliográfica para especificar uma gama razoável de parâmetros aplicáveis à degradação anaeróbia do condensado;
- Implementação das equações do modelo em duas plataformas informáticas distintas (Aquasim® e Matlab/Simulink®), verificando a consistência e o seu desempenho numérico através de simulações de um reactor CSTR em estado estacionário;
- Aplicação de resultados obtidos experimentalmente com um reactor laboratorial semi-contínuo para calibração do modelo, através de análise de sensibilidade e estimação de parâmetros;
- Validação do modelo calibrado através da comparação dos resultados simulados, após o ajuste paramétrico com um segundo reactor laboratorial semi-contínuo.

Este trabalho pretende constituir um instrumento para previsão do desempenho do tratamento anaeróbio, sobretudo nas condições dinâmicas que são cenários habituais da operação à escala industrial. A simulação matemática proposta pretende tornar possível o desenvolvimento de prognósticos detalhados e estratégias de controlo de reactores industriais que, de outra forma, só poderiam ser determinadas por medições experimentais dispendiosas e demoradas.

3. MODELIZAÇÃO

A modelização matemática é uma técnica frequentemente utilizada na investigação científica e nas aplicações de engenharia, tais como a astronomia, a hidráulica, a arquitectura e a engenharia química. Os modelos matemáticos podem ser classificados de muitas formas diferentes, e uma das mais importantes no domínio do tratamento de efluentes é a distinção entre modelos estacionários e modelos dinâmicos (Andrews, 1974).

Os modelos para diferentes tipos de reactores podem ser desenvolvidos por aplicação de balanços materiais e energéticos, usando relações fundamentais da estequiometria, termoquímica e cinética. A maioria dos modelos usados habitualmente é de estado estacionário ou modelos estáticos (independentes do tempo), desenvolvidos para entradas constantes no sistema. Este tipo de modelos tem provado o seu valor numa base quantitativa, fornecendo indicação sobre as modificações necessárias no dimensionamento do processo e gozam ainda da vantagem da simplicidade experimental e computacional (Andrews, 1974; Andrews, 1971; Pauw, 2005).

Por seu turno, os modelos dinâmicos fornecem a descrição dos fenómenos variáveis no tempo, como é comum ocorrer nos processos de tratamento biológico de efluentes. Estes modelos consistem em sistemas de equações diferenciais não-lineares para as quais não é possível estabelecer soluções analíticas. No entanto, a simulação computacional permite obter a previsão do desempenho do processo ao longo do tempo. Têm sido feitos esforços consideráveis no sentido de desenvolver os modelos dinâmicos, uma vez que a maioria dos sistemas de tratamento biológico não opera com cargas constantes no tempo. Os modelos dinâmicos possibilitam assim uma boa metodologia para desenvolver melhores procedimentos de controlo para a prevenção da falha do processo e para melhorar o seu desempenho. Tais modelos são também importantes na escolha dos sistemas de tratamento, uma vez que permitem estabelecer comparações entre diferentes processos, no que diz respeito à sua estabilidade (Andrews, 1974). Com efeito, enquanto a condição estacionária do modelo permite dimensionar o processo, o modelo dinâmico faculta o controlo efectivo da operação. Normalmente, os modelos operacionais são desenvolvidos para descrever os efeitos de substratos limitantes ou inibitórios, nutrientes essenciais e as condições ambientais do crescimento microbiano (Malina e Pohland, 1992).

As estratégias de controlo estão intimamente relacionadas com o uso da informação auferida pelo modelo. Preferencialmente, o controlo deve ser feito de forma automática, uma vez que os sistemas de controlo automático representam uma mais-

valia económica para melhorar o desempenho de uma estação de tratamento. Repare-se que os custos de capital podem ser reduzidos, até um valor óptimo, aumentando os esforços de operação para que se possa prestar mais atenção ao comportamento dinâmico durante a fase de dimensionamento de um processo (Andrews, 1974; Queen, 2006).

Dos muitos benefícios potenciais obtidos com o uso de modelos matemáticos, o principal é a redução dos esforços laboratoriais e à escala piloto na avaliação do comportamento de um determinado processo para o tratamento de um efluente específico. Quando combinados com estratégias adequadas de monitorização e controlo, os modelos permitem otimizar, entre outros, os seguintes aspectos (Andrews, 1974):

- **Desempenho.** Manter a eficiência máxima na estação de tratamento, pela operação melhorada, resulta na redução da emissão da carga poluente.
- **Produtividade.** Aumento da capacidade de tratamento de efluente por unidade de capacidade processual.
- **Estabilidade.** A modelização dinâmica é o único instrumento capaz de fazer comparações quantitativas entre diferentes processos de tratamento, averiguando a sua estabilidade.
- **Automatização.** O grau de precisão auferido pelos modelos permite estabelecer tomadas de decisão que, de outra forma, tornar-se-iam exclusivamente dependentes do bom senso de cada operador da estação de tratamento.
- **Custos operacionais.** Podem ser reduzidos, considerando o comportamento dinâmico do processo e antevendo eventuais necessidades de aumentar a adição de químicos e de energia.
- **Procedimentos de arranque.** Podem ser melhorados através da estimativa das condições e do tempo necessário para se atingir o estado estacionário.
- **Operação dinâmica.** Na maior parte das vezes presume-se que a operação em estado estacionário é a que permite melhores eficiências de tratamento, o que nem sempre é demonstrado pelos modelos.

O principal objectivo da investigação em ciências naturais é sem dúvida poder prever o comportamento dos sistemas com antecedência, de modo a implementar atempadamente as medidas que permitam o seu controlo e obtendo as respostas que

melhor se harmonizam com os interesses em causa. Assim, o conhecimento da cinética de crescimento dos microrganismos e do consumo de substrato são imprescindíveis no desenvolvimento, operação, controlo e dimensionamento de qualquer sistema de tratamento biológico. No tratamento anaeróbio esse controlo só pode ser feito com base num conhecimento aprofundado dos sistemas, identificando os mecanismos responsáveis pelos comportamentos, uma vez que se trata de um processo de natureza complexa e sequencial, envolvendo várias comunidades microbiológicas interdependentes que são afectadas de modo diferente pelas condições do meio (Flor, 2006).

Em todos os modelos, por mais complexos que sejam, as suas formulações matemáticas entre os vários componentes e variáveis são sempre uma simplificação da realidade, captando de forma generalizada as características e relações fundamentais de um dado sistema para um dado contexto, correspondendo ao modo como o modelador apreende o funcionamento dos processos. Neste sentido, define-se um modelo como um conjunto de equações diferenciais, baseadas em balanços mássicos dos substratos, produtos, microrganismos e equilíbrios físico-químicos relacionados com as reacções que descrevem as transformações ocorridas durante todo o processo (Flor, 2006; Nopharatana et al., 2003).

O modelo apresentado neste estudo é uma abstracção matemática de um processo real. Como tal, o sistema de equações que o representa pretende ser, no limite, uma aproximação razoável da realidade do processo de tratamento anaeróbio. Contudo não é de todo possível nele incorporar todas as características macroscópicas e microscópicas.

3.1. Fundamentos matemáticos da modelização

Geralmente, um modelo transforma uma determinada entrada (u) numa saída (y), através de uma relação conhecida. As saídas são variáveis de interesse do utilizador, enquanto as entradas consistem nas manipulações introduzidas que irão afectar as saídas. No caso particular do tratamento anaeróbio de efluentes, as entradas consistem na composição e quantidade da água residual a tratar, ao passo que as saídas permitem inferir sobre a qualidade do efluente tratado e o caudal de biogás produzido. O modelo transforma as entradas em saídas através do processamento matemático dos diferentes estágios físicos e biológicos. Em termos gerais, o modelo matemático é uma formulação

idealizada que representa um sistema e que permite a sua resposta quando este é exposto a um estímulo externo (Pauw, 2005).

A estrutura do modelo é definida pelas equações que relacionam as entradas com as saídas, e que consistem em variáveis (estados, entradas e saídas) e parâmetros. Os parâmetros são quantidades tendencialmente desconhecidas e que necessitam de ser estimadas a partir de conhecimentos prévios.

Os modelos podem também ser designados por lineares ou não-lineares, no que respeita a uma determinada variável ou parâmetro. A avaliação da linearidade pode ser feita por diferenciação das equações em ordem à variável ou parâmetro em questão, verificando se a derivada continua função da mesma variável ou parâmetro. Neste caso, o modelo é designado não-linear relativamente àquela variável ou parâmetro. Esta característica reveste-se de particular importância na resolução dos sistemas de equações, uma vez que este tipo de modelos, ao contrário dos lineares, não permite a sua resolução analítica, devendo recorrer-se a métodos numéricos expeditos (Pauw, 2005). A estrutura básica de um modelo não-linear pode ser entendida da seguinte forma:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, \theta, u, t) \quad (17a)$$

$$y = g(x, \theta, u, t) \quad (17b)$$

No sistema enunciado, x é o vector das variáveis de estado, θ o vector dos parâmetros, u o vector das entradas, y o vector das saídas e t a variável independente. A natureza dinâmica do modelo reflecte-se no facto de se usar uma equação diferencial para descrever o comportamento de x em função de t . Para resolver a equação admitir-se-á, como condição inicial, $x(t_0) = x_0$.

3.2. Cinética microbiológica

Os modelos de processos biológicos baseiam-se em dois conceitos fundamentais: a concentração de substrato (S) e a concentração de microrganismos (X). Por seu turno, estas variáveis relacionam-se por meio de duas relações fundamentais: a velocidade de degradação de substrato (v) e a velocidade de crescimento de microrganismos (μ). O estudo da cinética prende-se com a relação entre a concentração de um determinado substrato e a sua taxa de utilização por parte dos microrganismos; os modelos descrevem genericamente esta interacção.

Infelizmente, as tentativas de integrar as muitas interações microbianas, os factores ambientais reguladores e a eficiência da utilização do substrato resultam em expressões demasiado complicadas para descrever os fenómenos detectados. Consequentemente, os esforços de modelização são muitas vezes baseados em princípios fundamentais seleccionados, e então generalizados (Malina e Pohland, 1992).

Amplamente utilizadas, as equações cinéticas empíricas assumem o que já foi referido: o passo limitante da digestão anaeróbia da maioria dos substratos solúveis é o passo final - metanogénese. Usando modelos baseados na cinética de Monod, a velocidade específica máxima depende da natureza do substrato, mas também das capacidades das espécies metanogénicas. Em muitas situações, a formação de metano valida assim o modelo global do processo anaeróbio, e os coeficientes cinéticos obtidos irão reflectir, em grande parte, o comportamento metanogénico (Hanaki et al., 1985).

Em termos gerais, o estudo da cinética exprime a dependência da função $\mu=f(S)$, em que μ representa a velocidade específica de crescimento e S a concentração de substrato. A variação temporal da concentração de microorganismos (X) é dada por

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (18)$$

Tomando Y como a taxa específica de crescimento dos microorganismos (ou rendimento de biomassa), se as culturas apresentarem um crescimento rápido, então

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad (19)$$

Se, por outro lado, as culturas possuírem um crescimento lento (deficiência de substrato), então

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} - K_d X \quad (20)$$

onde K_d designa o coeficiente de respiração endógena, inerente à velocidade de decaimento da biomassa.

A título de exemplo, apresentam-se seguidamente algumas das equações cinéticas utilizadas na modelização ou na simulação de sistemas de tratamento biológico, contemplado diferentes abordagens de degradação microbiana.

- ❖ **Modelo de Monod:** é um modelo obtido empiricamente a partir de experiências utilizando culturas puras de bactérias. Foi proposta a seguinte fórmula, baseada na equação de Michaelis-Menten para reacções enzimáticas:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (21)$$

onde K_s representa a constante de saturação e μ_{\max} a velocidade específica máxima de crescimento.

Como o crescimento microbiano e a utilização de substrato são proporcionais, a equação de Monod pode ser representada da seguinte forma:

$$v = v_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (22)$$

onde v representa a velocidade de degradação de substrato e v_{\max} a velocidade máxima de degradação do substrato.

Em alguns sistemas biológicos ocorre inibição na presença de condições nocivas ao processo, como é o caso da presença de substâncias tóxicas. Nestes casos, a função de Monod é substituída por uma outra função dada por modelos cinéticos que contemplem a ocorrência de inibição.

- ❖ **Modelo de Haldane:** este modelo considera o efeito inibidor no crescimento microbiano devido a elevadas concentrações de substrato; considera ainda que toda a concentração de substrato é inibitória:

$$v = v_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}} \quad (23)$$

onde K_i representa o coeficiente de inibição.

- ❖ **Modelo de Andrews:** é idêntico ao modelo de Haldane, com a diferença de considerar que a inibição se deve apenas ao substrato não ionizado. Este modelo considera os ácidos voláteis não-ionizados quer como substrato limitante para o crescimento, quer como agente inibidor, e ainda é considerado que a conversão de ácido acético a dióxido de carbono e metano é a fase limitante de todo o processo. A concentração de substrato não ionizado $[AH]$ pode ser obtida do seguinte equilíbrio:

$$AH \Leftrightarrow A^- + H^+, \text{ com } k_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (24)$$

onde k_a representa a constante de ionização, $[A^-]$ e $[H^+]$ as concentrações das espécies dissociadas, e $[AH]$ a concentração do substrato não ionizado.

Tendo-se

$$S = [AH] + [A^-] \quad (25) \quad \text{e} \quad [AH] = \frac{[H^+]S}{[H^+] + k_a} \quad (26)$$

a forma final do modelo é dada pela expressão:

$$v = v_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s([H^+] + k_a)}{[S] \cdot [H^+]} + \frac{[S] \cdot [H^+]}{K_i([H^+] + k_a)}} \quad (27)$$

- ❖ **Modelo de Contois:** estabelece um modelo inibidor devido à concentração da biomassa, uma vez que elevadas concentrações de microrganismos conduzem a uma saturação do seu crescimento, traduzida na constante K :

$$v = v_{\max} \frac{S}{KX + S} \quad (28)$$

onde X representa a concentração de biomassa.

- ❖ **Modelo de Powell:** considera o que ocorre na vizinhança de um microrganismo, devido a fenómenos de transferência de massa, em que a concentração de substrato na vizinhança de um microrganismo não é a mesma da solução global:

$$v = v_{\max} \frac{S}{K_s + S + H} \quad (29)$$

onde H representa o coeficiente de resistência à transferência de massa.

As equações apresentadas representam estados estacionários, descrevendo uma dinâmica de saturação, onde todos os substratos se encontram em abundância, excepto o limitante em questão.

Combinando as equações 18 e 19, pode exprimir-se a concentração instantânea de substrato como resultado da sua degradação microbiana e da alimentação contínua ao reactor:

$$r_s \equiv \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} X \quad (30)$$

A concentração de biomassa é modelada de forma análoga, tendo em conta o crescimento, a diluição e o decaimento, estando esta quantidade implícita na degradação de substrato. Com efeito, é devidamente acrescentado o termo relativo à respiração endógena:

$$r_x \equiv \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} X - K_d X \quad (31)$$

3.3. IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)

Para o objecto da modelização, o processo de digestão anaeróbia não pode ser encarado como uma única reacção simplista. A grande finalidade do desenvolvimento de um modelo será proporcionar, até um certo grau de confiança, a simulação mais correcta da degradação anaeróbia de efluentes complexos. Há então que incorporar no modelo o maior número possível de variáveis de estado, processos e parâmetros, não ignorando os pressupostos de clareza e objectividade.

Actualmente, passou a ser objecto de várias equipas de investigação o desenvolvimento de um modelo abrangente de todos os processos que decorrem em simultâneo num digestor anaeróbio. Um dos grupos envolvidos nesta tarefa foi o “Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes” da IWA (“International Water Association”) que apresentou uma proposta para um modelo abrangente designado por ADM1 (“Anaerobic Digestion Model No. 1”), com os objectivos de aumentar o conhecimento, aplicação, operação e optimização do processo, e de promover uma uniformização para a modelização dos sistemas anaeróbios (Batstone et al., 2002; Queen, 2006).

Neste estudo, tomou-se por opção a aplicação do modelo ADM1 publicado em 2002. A escolha pautou-se principalmente pelo facto deste modelo representar um compromisso consensual entre vários investigadores no que diz respeito à definição das componentes fundamentais e da sua implementação matemática. Este modelo abrange satisfatoriamente todas as fases da digestão anaeróbia, de forma bem estruturada, fazendo uso de equações, coeficientes e variáveis que incorporam os diferentes efeitos de inibição, competição e crescimento entre os microrganismos, assim como os

equilíbrios químicos e balanços mássicos e molares. Na prática, o modelo proposto considera:

- **Duas etapas extracelulares**

- Desintegração – Quebra de material orgânico complexo em proteínas, carboidratos e lípidos;
- Hidrólise – Degradação das proteínas, carboidratos e lípidos a glucose, aminoácidos e ácidos gordos de cadeia longa (AGCL), respectivamente.

- **Sete grupos de microrganismos**

- Dois grupos acidogénicos, consumidores de glucose e aminoácidos (X_{su} e X_{aa}).
- Três grupos acetogénicos, consumidores de AGCL, butirato, valerato e propionato (X_{fa} , X_{c4} e X_{pro}).
- Dois grupos metanogénicos, consumidores de hidrogénio e acetato (X_{h2} e X_{ac}).

- **Processos físico-químicos**

- Equação de balanço de cargas, considerando o equilíbrio químico dos iões na fase líquida.
- Equações de transferência líquido-gás.

- **Funções de inibição**

- Inibição por pH em todos os grupos microbiológicos.
- Inibição por amónia livre no grupo metanogénico acetoclástico.
- Inibição por H_2 nos grupos acetogénicos.
- Funções de regulação: inibição por falta de azoto inorgânico e competição entre valerato e butirato, consumidos pelo mesmo grupo de bactérias.

O modelo ADM1 faz uso de uma abordagem matricial composta por 26 estados dinâmicos na fase líquida e 3 na fase gasosa (reagentes, produtos e intermediários sujeitos a reacção), 10 variáveis algébricas implícitas (equilíbrios iónicos) e 5 funções de inibição, distribuídos por 19 processos, e mediados pelos diferentes coeficientes estequiométricos, parâmetros e taxas cinéticas.

Os processos extracelulares são considerados como sendo uma cinética de primeira ordem, enquanto as transformações biológicas são do tipo Monod. Neste estudo é utilizada a cinética enzimática de Michaelis-Menten na aplicação do modelo de Monod, o que inicialmente leva a crer que se calculem taxas de degradação muito acima da realidade, por não incorporarem devidamente os efeitos inibitórios de alguns intermediários e produtos. No entanto, o ADM1 contorna esta omissão incluindo os factores de inibição multiplicados pelos termos de cinética biológica nas equações de degradação (Hoh e Cord-Ruwisch, 1996).

3.3.1. Estrutura

O modelo proposto, baseado no ADM1, visa obter uma resposta aos estímulos exercidos pelas condições iniciais de um reactor anaeróbio, quer em condições estacionárias, quer em condições dinâmicas de perturbação hidráulica e/ou orgânica. Para isso, são estabelecidas equações diferenciais ordinárias que descrevem os vários estados considerados. Estes estados ou variáveis dinâmicas são resolvidos numericamente, através de integração, obtendo-se assim a solução dinâmica ao longo do tempo.

O modelo ADM1 distingue dois tipos de variáveis de estado a calcular, designadas por *estados i*. Os constituintes solúveis (S_i) são aqueles que conseguem penetrar as paredes celulares, onde se incluem os monómeros de polímeros complexos, tais como açúcares, aminoácidos e ácidos gordos de cadeia longa (AGCL), e ainda AOV (propionato, valerato e butirato), hidrogénio e metano. As espécies que se dissociam em função do pH do meio aquoso (AOV e amónia) têm ainda variáveis definidas tanto para a forma dissociada como para a forma indissociada. Os constituintes particulados (X_i) são aqueles que são incapazes de penetrar directamente a parede celular, estando a biomassa incluída neste grupo (Parker, 2005). Todos os componentes contribuem para as reacções designadas por *processos j*, através de determinados coeficientes estequiométricos (ν), de forma a satisfazer o seguinte balanço mássico, onde C representa um estado, e o sinal negativo indica consumo:

$$(-\nu_1)C_1 + \dots + (-\nu_n)C_n + (\nu_{n+1})C_{n+1} + \dots + (\nu_m)C_m = 0 \quad (32)$$

Desta forma, a grande característica do modelo é que todas as equações de estado são implícitas, constituindo um sistema não-linear, cuja solução de um estado i

depende da resolução dos outros. Para cada componente, o balanço mássico entre as fronteiras do sistema previamente definido pode ser expresso da seguinte forma:

$$\text{Acumulação} = \text{Input} - \text{Output} + \text{Reacção} \quad (33)$$

Os termos *Input* e *Output* descrevem o fluxo mássico entre as fronteiras do sistema, e dependem das características físicas e variáveis externas do reactor a modelar (volume, tempo de retenção, etc.). No termo de reacção estão incluídos todos os processos que envolvem o componente em causa, e que também influenciam outros componentes. O uso da abordagem matricial permite visualizar, de forma explícita, estas interacções entre os vários processos e todas as transferências de massa dos vários componentes, que intervêm quase sempre em simultâneo em vários processos. A matriz do modelo representa assim os termos de reacção para cada componente, subdivididos por processos.

As Tabelas 4 e 5 representam as matrizes dos coeficientes estequiométricos ($v_{i,j}$) para componentes solúveis e particulados, respectivamente. Na direcção vertical encontram-se os processos, e na horizontal os componentes. Na coluna mais à direita encontram-se as taxas cinéticas de cada um dos processos (p_j), as quais são afectadas pelos coeficientes estequiométricos presentes na linha correspondente (v_i). O termo global de reacção para cada componente é obtido pelo somatório dos termos da coluna correspondente ($v_{i,j}$) multiplicados pela respectiva taxa cinética, podendo assumir valores positivos ou negativos, conforme se tratar de produção ou de consumo, respectivamente (Batstone et al., 2002):

$$r_i = \sum_j v_{i,j} p_j \quad (34)$$

Em termos gerais, a equação (33) de conservação da massa para cada componente solúvel (S_i) pode ser formulada da seguinte forma:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{Q_{in} S_{in,i}}{V} - \frac{Q_{out} S_i}{V} + \sum_{j=1}^{19} v_{i,j} p_j \quad (35)$$

com:

S_i – substrato i da fase líquida ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$);

S_{in} – substrato i contido na alimentação ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$);

Q_{in} – caudal alimentado ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$);

Q_{out} – caudal efluente tratado ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$);

V – volume da fase líquida (m^3);

ρ_j – equação de taxa cinética para o processo j ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$);

$v_{i,j}$ – coeficiente estequiométrico do substrato i no processo j (adimensional).

Tabela 4: Coeficientes estequiométricos e velocidades de reacção para componentes solúveis (adaptado de Batstone et al., 2002).

		Estados $i \rightarrow$												Taxa cinética, p_i (kgCQO.m ⁻³ .dia ⁻¹)
↓ Processos j		S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{ic}	S_{in}	S_i	
1	Desintegração												$f_{SI,ic}$	$K_{dis} \cdot X_c$
2	Hidrólise de Carbohidratos	1												$K_{hid,ch} \cdot X_c$
3	Hidrólise de Proteínas		1											$K_{hid,pr} \cdot X_c$
4	Hidrólise de Lípidos	$1-f_{ia,li}$		$f_{ia,li}$										$K_{hid,li} \cdot X_c$
5	Consumo de Açúcares	-1				$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\Sigma C_i V_{i,5}$ ($i=9,11-24$)	$-(Y_{su}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de Aminoácidos		-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\Sigma C_i V_{i,6}$ ($i=9,11-24$)	$N_{aa} - (Y_{aa}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de AGCL			-1				$(1-Y_{fa})0.7$	$(1-Y_{fa})0.3$			$-(Y_{fa}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de Valerato				-1		$(1-Y_{c4})0.54$	$(1-Y_{c4})0.31$	$(1-Y_{c4})0.15$			$-(Y_{c4}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{va} - X_{c4}}{K_s + S_{va}} \frac{1}{1 + \frac{S_{bu}}{S_{va}}} I_2$
9	Consumo de Butirato					-1		$(1-Y_{c4})0.8$	$(1-Y_{c4})0.2$			$-(Y_{c4}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{bu} - X_{c4}}{K_s + S_{bu}} \frac{1}{1 + \frac{S_{va}}{S_{bu}}} I_2$
10	Consumo de Propionato						-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$		$-\Sigma C_i V_{i,10}$ ($i=9,11-24$)	$-(Y_{pro}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de Acetato							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\Sigma C_i V_{i,11}$ ($i=9,11-24$)	$-(Y_{ac}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de Hidrogénio								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\Sigma C_i V_{i,12}$ ($i=9,11-24$)	$-(Y_{h2}) \cdot N_{bac}$		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Decaimento de X_{su}													$K_{d,su} \cdot X_{su}$
14	Decaimento de X_{aa}													$K_{d,aa} \cdot X_{aa}$
15	Decaimento de X_{fa}													$K_{d,fa} \cdot X_{fa}$
16	Decaimento de X_{c4}													$K_{d,c4} \cdot X_{c4}$
17	Decaimento de X_{pro}													$K_{d,pro} \cdot X_{pro}$
18	Decaimento de X_{ac}													$K_{d,ac} \cdot X_{ac}$
19	Decaimento de X_{h2}													$K_{d,h2} \cdot X_{h2}$
		Monossacarídeos (kgCQO.m ⁻³)	Aminoácidos (kgCQO.m ⁻³)	AGCL (kgCQO.m ⁻³)	Valerato total (kgCQO.m ⁻³)	Butirato total (kgCQO.m ⁻³)	Propionato total (kgCQO.m ⁻³)	Acetato total (kgCQO.m ⁻³)	Hidrogénio gasoso (kgCQO.m ⁻³)	Metano gasoso (kgCQO.m ⁻³)	Carbono inorgânico (kmol C.m ⁻³)	Azoto inorgânico (kmol N.m ⁻³)	Inertes solúveis (kgCQO.m ⁻³)	Factores de Inibição $I_1 = I_{pH} \cdot I_{NH_4,lim}$ $I_2 = I_{pH} \cdot I_{NH_4,lim} \cdot I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} \cdot I_{NH_4,lim} \cdot I_{nh3,ac}$

Tabela 5: Coeficientes estequiométricos e velocidades de reacção para componentes particulados (adaptado de Batstone et al., 2002).

Estados $i \rightarrow$		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taxa cinética, ρ_j (kgCQO.m ⁻³ .dia ⁻¹)
↓ Processos j		X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_l	
1	Desintegração	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xl,xc}$	$K_{dis} \cdot X_c$
2	Hidrólise de Carbohidratos		-1											$k_{hid,ch} \cdot X_c$
3	Hidrólise de Proteínas			-1										$k_{hid,pr} \cdot X_c$
4	Hidrólise de Lípidos				-1									$k_{hid,li} \cdot X_c$
5	Consumo de Açúcares					Y_{su}								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de Aminoácidos						Y_{aa}							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de AGCL							Y_{fa}						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de Valerato								Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + \frac{S_{bu}}{S_{va}}} I_2$
9	Consumo de Butirato								Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + \frac{S_{va}}{S_{bu}}} I_2$
10	Consumo de Propionato									Y_{pro}				$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de Acetato										Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de Hidrogénio											Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Decaimento de X_{su}	1				-1								$K_{d,Xsu} \cdot X_{su}$
14	Decaimento de X_{aa}	1					-1							$K_{d,Xaa} \cdot X_{aa}$
15	Decaimento de X_{fa}	1						-1						$K_{d,Xfa} \cdot X_{fa}$
16	Decaimento de X_{c4}	1							-1					$K_{d,Xc4} \cdot X_{c4}$
17	Decaimento de X_{pro}	1								-1				$K_{d,Xpro} \cdot X_{pro}$
18	Decaimento de X_{ac}	1									-1			$K_{d,Xac} \cdot X_{ac}$
19	Decaimento de X_{h2}	1										-1		$K_{d,Xh2} \cdot X_{h2}$
		Complexos particulados (kgCQO.m ⁻³)	Carbohidratos (kgCQO.m ⁻³)	Proteínas (kgCQO.m ⁻³)	Lípidos (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de açúcares (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de aminoácidos (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de AGCL (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de valerato e butirato (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de propionato (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de acetato (kgCQO.m ⁻³)	Consumidores de hidrogénio (kgCQO.m ⁻³)	Inertes particulados (kgCQO.m ⁻³)	Factores de Inibição $I_1 = I_{pH} \cdot I_{NH,lim}$ $I_2 = I_{pH} \cdot I_{NH,lim} \cdot I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} \cdot I_{NH,lim} \cdot I_{nh3,ac}$

Para os componentes particulados (X_i), a equação é construída de forma análoga. No entanto, para sistemas de alta carga onde existem dispositivos de retenção de sólidos tais como a recirculação de lamas biológicas, as equações de estados particulados devem contemplar um termo que represente esse tempo de retenção, designado por TRS:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q_{in} X_{in,i}}{V} - \frac{X_i}{TRS + V/Q} + \sum_{j=1}^{19} \nu_{i,j} \rho_j \quad (36)$$

Importa referir que, em condições hidráulicas estacionárias, os termos Q_{in} e Q_{out} são iguais. Na matriz estequiométrica, pode ainda ser facilmente verificada a condição de conservação através da equação de balanço mássico para um dado processo j :

$$\sum_{i=1}^{24} \nu_{i,j} \rho_j = 0 \quad (37)$$

A título de exemplo, apresenta-se seguidamente a equação de estado para o componente butirato solúvel ($i = 5$):

$$\begin{aligned} \frac{dS_{bu}}{dt} = & \frac{Q(S_{bu,in} - S_{bu})}{V} + \\ & + (1 - Y_{su}) f_{bu,su} k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1 + (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1 + \\ & + (-1) k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + \frac{S_{va}}{S_{bu}}} I_2 \end{aligned} \quad (38)$$

Na equação (38) pode ser verificado que os segundo, terceiro e quarto termos correspondem, respectivamente, aos processos de consumo de açúcares, consumo de aminoácidos e consumo de butirato.

O modelo ADM1 opta pelo uso da carência química de oxigénio (CQO) como unidade elementar de medida, por ser largamente utilizada nos sistemas de tratamento de águas residuais, por servir para caracterizar muitos resíduos orgânicos e por indicar o estado de oxidação dos compostos químicos. Embora muitos dos conceitos de estequiometria tenham sido desenvolvidos para unidades de massa, estes podem ser generalizados em termos de CQO, desde que os coeficientes e concentrações dos componentes sejam também expressos em unidades de CQO (Flor, 2006; Batstone et al., 2002). No modelo desenvolvido, todos os componentes estão expressos em $\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$, com excepção do carbono e do azoto, que estão expressos em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.3.2. Processos bioquímicos

Estes são os processos normalmente catalizados por enzimas intracelulares (digestão de materiais solúveis) ou extracelulares (desintegração de matérias particuladas e subsequentes hidrólises de monómeros) que actuam no material orgânico disponível. As Tabelas 4 e 5 englobam a totalidade dos processos bioquímicos considerados no modelo adoptado, onde são consideradas quatro fases de processamento, além do decaimento celular: desintegração e hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese. Na Figura 3 representa-se um fluxograma detalhado dos processos bioquímicos patentes neste modelo.

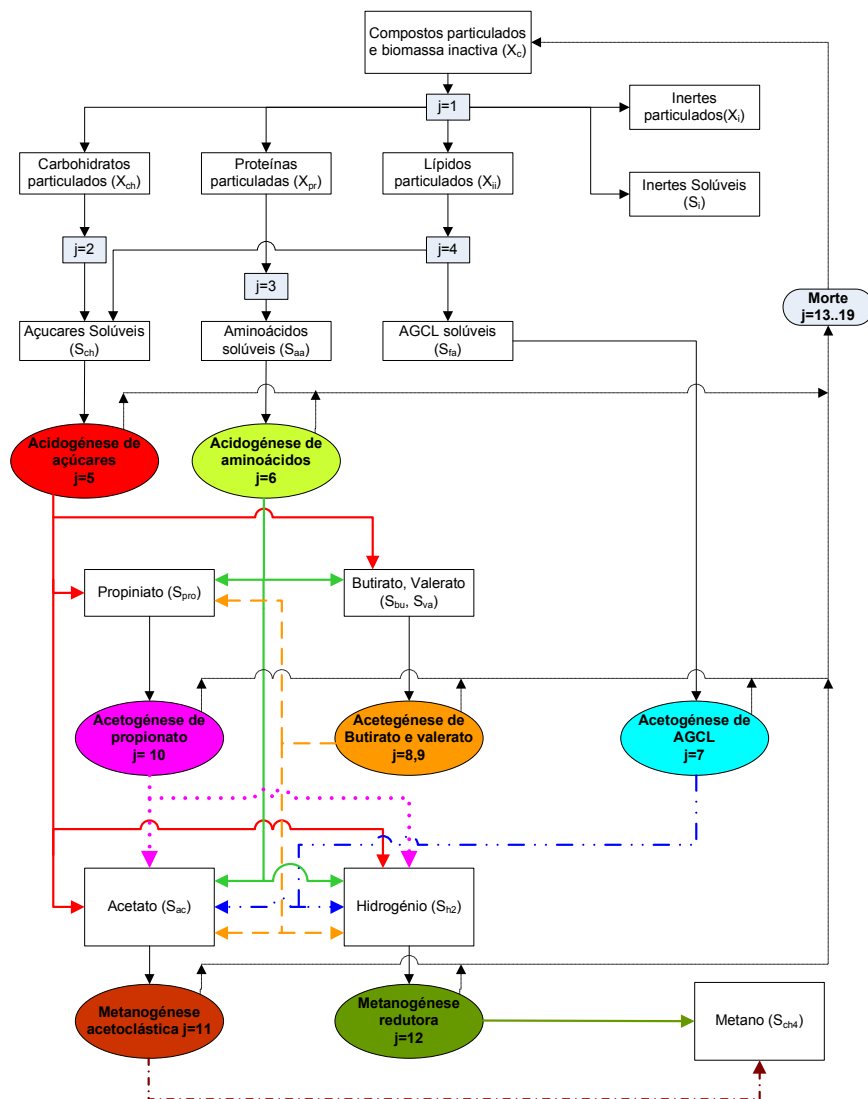


Figura 3: Processos bioquímicos implementados no modelo ADM1 (adaptado de Batstone et al., 2002).

Desintegração e Hidrólise ($j = 1 \dots 4$)

A desintegração é a etapa preliminar do processo de digestão anaeróbia, consistindo na degradação do material orgânico complexo que se encontra presente na grande maioria dos efluentes a tratar. A sua inclusão nos esforços de modelização permite alargar as aplicações do modelo. A ocorrência desta etapa leva à formação de reagentes para a hidrólise, assim como ainda materiais inertes solúveis e particulados.

Como foi referido anteriormente, a desintegração é considerada como um fenómeno extracelular, fazendo-se uso de uma abordagem cinética de primeira ordem. Do ponto de vista estequiométrico, e recorrendo às Tabelas 4 e 5, o balanço material da desintegração é expresso na seguinte forma:

$$\left(-1 + f_{ch,X_c} + f_{pr,X_c} + f_{li,X_c} + f_{xl,X_c} + f_{sl,X_c} \right) \cdot K_{dis} X_c = 0 \quad (39)$$

A hidrólise refere-se à degradação de substratos macromoleculares em monómeros solúveis. Os substratos particulados mais frequentemente encontrados são os carboidratos, as proteínas e os lípidos, e a sua despolimerização coincide com a definição formal de hidrólise química. Da mesma forma, e apesar de neste processo ocorrer uma sequência de passos, incluindo a produção, a difusão, a adsorção e a desactivação de enzimas, esta fase é descrita no ADM1 por uma cinética de primeira ordem, assumindo-se como uma expressão empírica que reflecte os efeitos cumulativos dos processos concorrentes (Batstone et al., 2002). Embora o grau de complexidade de cada tipo de polímero e a forma como se encontram agrupados na estrutura molecular influencie a sua hidrólise, este facto é ignorado no ADM1 (Flor, 2006).

Os valores mais comuns para parâmetros estequiométricos f encontram-se referenciados pelos próprios autores do ADM1, e serão pormenorizadamente definidos adiante.

Acidogénese ($j = 5 \dots 7$)

A acidogénese é a fermentação propriamente dita, geralmente definida como o processo biológico de produção de ácidos voláteis sem a presença de aceitadores/dadores de electrões (Batstone et al., 2002). Esta etapa inclui os processos onde são consumidos os sacarídeos e aminoácidos previamente hidrolisados, originando produtos sequencialmente mais simples, tais como acetato, propionato, butirato, valerato e ainda hidrogénio. Apesar da etapa ser levada a cabo por diferentes grupos

microbiológicos, cada qual especializado na metabolização acidogénica de um só reagente, os produtos de reacção são muitas vezes comuns, como pode ser observado na Figura 3. Por este motivo, é utilizado um único grupo de parâmetros agregados (*lumped parameters*) para descrever o comportamento do sistema acidogénico (Coelho, 2003).

Acetogénese ($j = 8 \dots 10$)

A degradação dos ácidos gordos de cadeia longa (AGCL), do propionato e do butirato e valerato a acetato constitui uma reacção de oxidação, sem a presença de um aceitador interno de electrões. Deste modo, os microrganismos acetogénicos têm que recorrer a um aceitador adicional externo, tal como iões hidrogénio ou dióxido de carbono para produzir hidrogénio gasoso e formato, respectivamente. Como foi referido anteriormente, estes transportadores têm que ser mantidos a baixas concentrações para que a reacção seja termodinamicamente possível. É por este motivo que, no modelo apresentado, é introduzida uma função de inibição deste processo devida às altas concentrações de hidrogénio.

Metanogénese ($j = 11, 12$)

Esta etapa é levada a cabo pelas espécies metanogénicas que degradam por um lado acetato, e por outro hidrogénio. A inibição considerada nesta fase deve-se essencialmente ao acetato não-ionizado que também actua como substrato, atendendo ao modelo cinético de Andrews (equação 27).

Decaimento celular ($j = 13 \dots 19$)

A matéria orgânica complexa particulada (X_c) contempla ainda a biomassa morta. O decaimento da biomassa microbiana é considerado, neste modelo, um acontecimento cíclico, no qual o material celular morto não se perde, podendo reincorporar-se nas células que entretanto se formam (Garcia, 2003). Este fenómeno é representado por cinéticas de primeira ordem:

$$X_c + (-1)p_j = 0 \quad \text{com } j = \{13 \dots 19\} \quad (40)$$

Nos modelos precedentes ao ADM1, o decaimento da biomassa costumava ser expresso por uma relação simplista que levava à perda de biomassa e, consequentemente, à subestimação da CQO envolvida no processo global (Flor, 2006). Com o modelo proposto, esta etapa constitui agora um acontecimento cíclico, como está ilustrado na Figura 3.

Funções de Inibição

A inibição e toxicidade afecta a velocidade específica de crescimento da biomassa e o seu decaimento através de substâncias introduzidas no reactor ou formadas em fases intermédias, interferindo nos processos metabólicos no interior das células. No ADM1, as funções de inibição introduzidas nas equações das taxas de reacção são directamente derivadas da equação de Monod, consistindo numa abordagem simplificada mas que se espera eficaz. As condições inibitórias consideradas podem ser designadas por (Batstone et al., 2002):

- *Inibição competitiva* – quando os compostos inibitórios são semelhantes ao substrato;
- *Inibição não-competitiva* – quando a substância inibitória se fixa a locais activos das enzimas onde o substrato nunca se fixa;
- *Inibição incompetitiva* – quando o tóxico se fixa apenas no complexo enzima-substrato;

A Tabela 6 ilustra a ocorrência dos efeitos inibitórios de forma mais detalhada. Nas Tabelas 4 e 5, os factores de inibição são construídos em função dos efeitos descritos, à excepção do caso da inibição competitiva em X_{c4} , cujas equações de taxa cinética já contemplam a inibição I_{c4} .

Tabela 6: Funções de inibição consideradas no desenvolvimento do modelo.

<i>Designação</i>	<i>Equação</i>	<i>Descrição</i>	<i>Aplicação nos processos j</i>
$I_{nh3,ac}$	$I = \frac{1}{1 + S_i / K_i}$	Inibição por amónia no grupo X_{ac}	11
I_{h2}	$I = \frac{1}{1 + S_i / K_i}$	Inibição por hidrogénio	7-10
I_{pH}	$I = \begin{cases} \exp \left[-3 \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}} \right)^2 \right] & \Leftarrow pH < pH_{UL} \\ 1 & \Leftarrow pH > pH_{UL} \end{cases}$	Inibição por pH baixo	5-12
I_{c4}	$I = \frac{1}{1 + S_i / S}$	Competição entre butirato e valerato enquanto substratos de X_{c4}	8-9
$I_{IN,lim}$	$I = \frac{1}{1 + K_i / S_i}$	Défice de substrato secundário (quando $S_{IN}=0$)	5-12

(K_i = parâmetro de inibição, função de cada grupo de microrganismos; S_i = concentração inibitória; pH_{UL} = limite superior de inibição de pH; pH_{LL} = limite inferior de inibição de pH)

A inibição por pH baixo consiste na combinação entre a ruptura da homeostase celular e o aumento da concentração de ácidos fracos a baixos níveis de pH e afecta, de alguma forma, todos os microrganismos. Os autores do ADM1 advertem para a utilização preferencial da função mencionada, em detrimento de uma outra equação proposta que contempla a inibição por pH quer a valores baixos quer a níveis mais elevados, que não deve ser usada em conjunto com a inibição por amónia. Esta recomendação aplica-se em sistemas anaeróbios sem um efeito tampão consistente, proporcionado por amónia ou qualquer outro alcali, como é o caso dos reactores tratando carboidratos (Batstone et al., 2002).

Influência da temperatura

A temperatura exerce uma influência bastante significativa na maioria dos processos bioquímicos anteriormente descritos, interferindo nas reacções de diferentes formas (Batstone et al., 2002):

- Variação da velocidade de reacção directamente proporcional à temperatura;
- Decréscimo dos rendimentos celulares (Y) e aumento das constantes de saturação (K_s) com o aumento de temperatura;

- Alterações dos mecanismos de reacção devido ao transtorno nos rendimentos termodinâmicos introduzidos pela alteração de temperatura;
- Aumento da respiração endógena devido ao aumento da lise celular com o aumento de temperatura;

A dependência térmica dos vários grupos de microrganismos, assim como do equilíbrio do próprio sistema anaeróbio, segue a lei de Arrhenius (Batstone et al., 2002). Em termos gerais, no modelo aqui desenvolvido, é considerado que a temperatura não oscila mais de 3°C na vizinhança do valor óptimo mesofílico (35°C), pelo que esta equação satisfaz plenamente a modelação da influência térmica, através do ajuste de parâmetros como as constantes de Henry e as constantes de acidez. Tomando por K_1 um parâmetro genérico a introduzir no modelo, a sua variação com temperatura (K_2) pode ser descrita através de:

$$K_2 = K_1 \cdot e^{\theta(T_2-T_1)} \quad (41)$$

onde θ é uma constante e (T_2-T_1) a diferença de temperaturas nas condições consideradas.

3.3.3. Processos físico-químicos

O sistema físico-químico pode ser definido por todos os processos não-biológicos que ocorrem vulgarmente nos digestores anaeróbios. A modelização deste sistema constitui uma abordagem importante em todo o contexto da simulação dinâmica. Na realidade, muitos dos factores de inibição dependem do ambiente físico-químico, além de que muitas das variáveis de controlo do sistema anaeróbio, como é o caso do caudal de biogás e da alcalinidade devida a bicarbonatos, estão intimamente dependentes da correcta compreensão dos mecanismos físico-químicos.

A tarefa da modelização físico-química acrescenta à matriz estequiométrica três estados referentes aos três gases envolvidos na transferência líquido-gás e dois estados iónicos respeitantes ao balanço de cargas.

Transferência líquido-gás

No modelo implementado considera-se que as fases gasosa e líquida atingem um estado estacionário entre si (Batstone et al., 2002). O biogás produzido durante o processo anaeróbio abandona a fase líquida, integrando um processo de equilíbrio distinto. Os estados gasosos mais importantes na digestão anaeróbia, como intermediários ou como exercendo fortes efeitos nos processos biológicos, são o hidrogénio, o metano e o dióxido de carbono. São estes, portanto, os três gases incorporados neste estudo.

Na modelização dos estados gasosos, é tomada em consideração a solubilidade dos gases. A lei de Henry permite traduzir o equilíbrio, exprimindo uma concentração na fase líquida devido a uma pressão parcial na fase gasosa:

$$K_H p_{\text{gas},i} - S_{\text{liq},i} = 0 \quad (42)$$

onde:

K_H = constante de Henry (a 298 K) para os gases (M_{liq} bar_{gás})

$p_{\text{gas},i}$ = pressão parcial do componente gasoso, em estado estacionário i (bar);

$S_{\text{liq},i}$ = concentração do componente i na fase líquida, em estado estacionário (M).

O caudal de biogás entre as fases pode ser descrito através de uma combinação entre o fluxo mássico e a força de arraste (Batstone et al., 2002):

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{\text{liq},i} - K_H p_{\text{gas},i}) \quad (43)$$

onde:

$\rho_{T,i}$ = taxa específica de transferência mássica do componente gasoso i ;

$k_L a$ = coeficiente global de transferência de massa (dada a semelhança entre os valores de difusividade dos três gases, foi adoptado um único valor de $k_L a$.)

Esta equação de taxa cinética está sujeita às correcções de K_H de hidrogénio e metano por factores de 16 e 64 respectivamente, com o objectivo de contabilizar uma base em termos de CQO, em oposição à base molar expressa por K_H .

Da mesma forma, as pressões parciais dos gases são obtidas da equação dos gases perfeitos, com a mesma correcção:

$$p_{\text{gas},\text{h}_2} = S_{\text{gas},\text{h}_2} RT/16 \quad (44)$$

$$p_{\text{gas,ch4}} = S_{\text{gas,ch4}} RT/64 \quad (45)$$

$$p_{\text{gas,co2}} = S_{\text{gas,co2}} RT \quad (46)$$

Analogamente à abordagem matricial utilizada na fase líquida, o estado gasoso pode ser modelado recorrendo a uma matriz de coeficientes estequiométricos (Tabela 7).

Tabela 7: Coeficientes para as equações líquido-gas.

Componente (i) →	8	9	10	Taxa cinética, ρ_j
↓Processo (j)	S_{h2}	S_{ch4}	S_{co2}	
Transferência de H_2	-1			$k_L a (S_{liq,h2} - 16K_{H,h2} p_{\text{gas,h2}})$
Transferência de CH_4		-1		$k_L a (S_{liq,ch4} - 64K_{H,ch4} p_{\text{gas,ch4}})$
Transferência de CO_2			-1	$k_L a (S_{liq,co2} - K_{H,co2} p_{\text{gas,co2}})$

Neste caso, o desenvolvimento da equação dinâmica segue a seguinte forma, atendendo a que só existe caudal de saída:

$$\frac{dS_{\text{gas,i}}}{dt} = -\frac{Q_{\text{gas}} S_{\text{gas,i}}}{V_{\text{gas}}} + \rho_{T,i} \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad (47)$$

Há ainda necessidade de um último ajuste, o de assumir que o volume da fase gasosa é ocupado por vapor de água saturado. A dependência térmica da pressão de vapor é bem descrita pela equação de Arrhenius. Tomando a forma integrada,

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (48)$$

e substituindo a pressão de vapor a 298 K por 0,0313 bar e ΔH^0_{vap} por 43800 J.mol⁻¹, pode obter-se a seguinte correcção:

$$p_{\text{gas,h2o}} = 0,0313 \exp \left(5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (49)$$

Assim, o caudal de biogás é dado pela transferência total para a fase gasosa, corrigida pelo vapor de água:

$$Q_{\text{gas}} = \frac{RT}{P_{\text{gas}} - p_{\text{gas,h2o}}} V_{\text{liq}} \left(\frac{\rho_{T,h2}}{16} + \frac{\rho_{T,ch4}}{64} + \rho_{T,co2} \right) \quad (50)$$

onde

$$P_{\text{gas}} = p_{\text{gas,h2}} + p_{\text{gas,ch4}} + p_{\text{gas,co2}} + p_{\text{gas,h2o}} \quad (51)$$

Processos líquido-líquido

Para que seja possível compreender totalmente os vários fenómenos que se verificam na digestão anaeróbia, é necessário atender igualmente às reacções físico-químicas que ocorrem no meio líquido em simultâneo com as reacções biológicas anteriormente abordadas.

O pH num digestor é função de muitas espécies químicas, mas existem dois equilíbrios químicos que assumem especial importância, devido à sua capacidade tampão: os pares $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ e $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

O sistema tampão ácido carbónico – bicarbonato relaciona o CO_2 presente na fase gasosa, resultante da sua solubilidade, com o CO_2 produzido nalgumas das reacções biológicas, sendo determinante no pH do meio. Este equilíbrio torna a previsão do caudal gasoso de CO_2 mais complexa, uma vez que parte deste gás permanece dissolvido na fase líquida ou é transformado em bicarbonato, em função da concentração de outros iões presentes (Gujer e Zehnder, 1983).

O sistema tampão amónia – amoníaco envolve um fenómeno de inibição, dado que, para elevadas concentrações de NH_3 a metanogénese é inibida, levando à acumulação de ácidos no meio aquoso. Por seu turno, em consequência da diminuição do pH do meio, a concentração de NH_3 baixa, por conversão em NH_4^+ (Angelidaki et al., 1993). A espécie NH_3 encontra-se sempre presente, em resultado da degradação de compostos azotados.

A modelização deste tipo de transformações consiste no processamento da associação/dissociação de iões que, por se tratar de um fenómeno extremamente rápido, pode ser considerado um processo de equilíbrio. Desta forma, pode representar-se a modelização físico-química por um sistema de equações algébricas implícitas. Esta representação algébrica é vivamente recomendada pelo *task group* responsável pelo ADM1, por ser mais simples de entender e porque a introdução de equações dinâmicas introduz erros e inflexibilidade ao sistema computacional (Batstone et al., 2002).

São introduzidas duas variáveis de estado no modelo, S_{cat} e S_{an} , que representam, respectivamente, bases fortes e ácidos fortes. O balanço global de cargas é expresso do seguinte modo:

$$S_{\text{cat}} + S_{\text{NH}_4^+} + S_{\text{H}^+} - S_{\text{HCO}_3^-} - \frac{S_{\text{ac}^-}}{64} - \frac{S_{\text{pro}^-}}{112} - \frac{S_{\text{bu}^-}}{160} - \frac{S_{\text{va}^-}}{208} - S_{\text{OH}^-} - S_{\text{an}} = 0 \quad (52)$$

As restantes equações algébricas foram desenvolvidas em consequência do equilíbrio químico entre espécies, e são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Equações de equilíbrio ácido-base.

Variável isolada	Expressão algébrica	Eq.
S_{OH-}	$S_{OH-} - \frac{K_w}{S_{H+}} = 0$	(53)
S_{va-}	$S_{va-} - \frac{K_{a,va} \cdot S_{va,total}}{K_{a,va} + S_{H+}} = 0$	(54)
S_{bu-}	$S_{bu-} - \frac{K_{a,bu} \cdot S_{bu,total}}{K_{a,bu} + S_{H+}} = 0$	(55)
S_{pro-}	$S_{pro-} - \frac{K_{a,pro} \cdot S_{pro,total}}{K_{a,pro} + S_{H+}} = 0$	(56)
S_{ac-}	$S_{ac-} - \frac{K_{a,ac} \cdot S_{ac,total}}{K_{a,ac} + S_{H+}} = 0$	(57)
S_{hco3-}	$S_{hco3-} - \frac{K_{a,co2} \cdot S_{IC}}{K_{a,co2} + S_{H+}} = 0$	(58)
S_{nh4+}	$S_{nh4+} - \frac{S_{H+} \cdot S_{IN}}{K_{a,nh3} + S_{H+}} = 0$	(59)
S_{IC}	$S_{IC} - S_{co2} - S_{hco3-} = 0$	(60)
S_{IN}	$S_{IN} - S_{nh3} - S_{nh4+} = 0$	(61)

(S_{OH-} - ião hidróxido; S_{va-} - ião valerato; S_{bu-} - ião butirato; S_{pro-} - ião propionato; S_{ac-} - ião acetato; S_{hco3-} - ião bicarbonato; S_{nh4+} - ião amónia; restantes variáveis e parâmetros definidos nas Tabelas 4, 5 e 22)

3.3.4. Parâmetros cinéticos, estequiométricos e constantes biológicas

Numa fase inicial do trabalho desenvolvido, foi efectuada uma extensa prospecção bibliografia, na tentativa de escolher os valores mais adequados para os parâmetros de simulação do comportamento de digestores anaeróbios. Além disso, os próprios autores do ADM1 propõem uma lista alargada de valores para os parâmetros. Verificou-se ainda que esta lista de valores paramétricos não difere muito dos valores sugeridos noutros modelos de digestão anaeróbia (Angelidaki et al., 1993; Siegrist et al., 1993; Vavilin and Lokshina, 1996; Kalyuzhnyi, 1997).

Desta forma, tornou-se possível experimentar diversas simulações baseadas em diferentes abordagens paramétricas, tendo-se completado a escolha dos melhores

parâmetros com uma análise de sensibilidade, descrita na metodologia. Apresentam-se, nas tabelas seguintes, os parâmetros utilizados na primeira fase de simulações.

Tabela 9: Constantes bioquímicas extracelulares de primeira ordem (Fonte: Batstone et al., 2002).

Designação	Parâmetro	Valor	Unidade
Constante de desintegração	Kdis	0,5	dia ⁻¹
Constante de hidrólise de carboidratos	khyd_ch	10	
Constante de hidrólise de lípidos	khyd_li	10	
Constante de hidrólise de proteínas	khyd_pr	10	

Tabela 10: Taxas máximas de degradação biológica de substrato (Fonte: Batstone et al., 2002).

Substrato	Parâmetro	Valor	Unidade
Açúcares	km_su	30	dia ⁻¹
Aminoácidos	km_aa	50	
AGCL	km_fa	6	
Butirato e valerato	km_c4	20	
Propionato	km_pro	13	
Acetato	km_ac	8	
Hidrogénio	km_h2	35	

Tabela 11: Constantes de semi-saturação (Fonte: Batstone et al., 2002).

Substrato	Parâmetro	Valor	Unidade
Açúcares	Ks_su	0,5	kgCQO.m ⁻³
Aminoácidos	Ks_aa	0,3	
AGCL	Ks_fa	0,4	
Butirato e valerato	Ks_c4	0,2	
Propionato	Ks_pro	0,1	
Acetato	Ks_ac	0,15	
Hidrogénio	Ks_h2	7e-06	

Tabela 12: Factores de conversão de substrato em biomassa (Fonte: Batstone et al., 2002).

Referência	Parâmetro	Valor	Unidade
Biomassa consumidora de açúcares	Ysu	0,1	--
Biomassa consumidora de aminoácidos	Yaa	0,08	
Biomassa consumidora de AGCL	Yfa	0,06	
Biomassa consumidora de valerato e butirato	Yc4	0,06	
Biomassa consumidora de propionato	Ypro	0,04	
Biomassa consumidora de acetato	Yac	0,05	
Biomassa consumidora de hidrogénio	Yh2	0,06	

Tabela 13: Coeficientes de respiração endógena (Fonte: Batstone et al., 2002).

Referência	Parâmetro	Valor	Unidade
Biomassa consumidora de açúcares	Kdec_Xsu	0,02	dia ⁻¹
Biomassa consumidora de aminoácidos	Kdec_Xaa	0,02	
Biomassa consumidora de AGCL	Kdec_Xfa	0,02	
Biomassa consumidora de valerato e butirato	Kdec_Xc4	0,02	
Biomassa consumidora de propionato	Kdec_Xpro	0,02	
Biomassa consumidora de acetato	Kdec_Xac	0,02	
Biomassa consumidora de hidrogénio	Kdec_Xh2	0,02	

Tabela 14: Conteúdo carbonáceo nos componentes (Fontes: Batstone, 2001; Rosen et al, 2006).

Referência	Parâmetro	Valor	Unidade
nos monossacarídeos	Csu	0,03125	kmolC.kgCQO ⁻¹
no butirato	Cbu	0,0250	
no propionato	Cpro	0,026786	
no acetato	Cac	0,03125	
na biomassa	Cbiom	0,0313	
nos aminoácidos	Caa	0,03	
no valerato	Cva	0,024038	
no metano	Cch4	0,015625	
nos inertes solúveis	CSI	0,03	
nos inertes particulados	CXI	0,03	
nos complexos particulados	CXc	0,0279	
nos AGCL	Cfa	0,0217	
nos lípidos	Cli	0,022	

Tabela 15: Conteúdo em azoto nos componentes (Fontes: Batstone, 2001; Queen, 2006).

Referência	Parâmetro	Valor	Unidade
na biomassa	Nbiom	0,007	kmolN.kgCQO ⁻¹
nos aminoácidos	Naa	0,0625	
nos inertes solúveis	NSI	0,002	
nos inertes particulados	NXI	0,002	
nos complexos particulados	NXc	0,002	

Tabela 16: Coeficientes estequiométricos (Fontes: Batstone et al., 2002; Rosen et al., 2006).

Designação (Taxa de formação de...)	Parâmetro	Valor	Unidade
inertes solúveis a partir de complexos particulados	f_Si_xc	0,1	--
inertes particulados a partir de complexos particulados	f_XI_xc	0,2	
carboidratos a partir de complexos particulados	f_ch_xc	0,2	
proteínas a partir de complexos particulados	f_pr_xc	0,2	
lípidos a partir de complexos particulados	f_li_xc	0,3	
ácidos gordos a partir de lípidos	f_f_a_li	0,95	
hidrogénio a partir de monossacarídeos	f_h2_su	0,19055	
butirato a partir de monossacarídeos	f_bu_su	0,13280	
propionato a partir de monossacarídeos	f_pro_su	0,26910	
acetato a partir de monossacarídeos	f_ac_su	0,40755	
hidrogénio a partir de aminoácidos	f_h2_aa	0,06	
valerato a partir de aminoácidos	f_va_aa	0,23	
butirato a partir de aminoácidos	f_bu_aa	0,26	
propionato a partir de aminoácidos	f_pro_aa	0,05	
acetato a partir de aminoácidos	f_ac_aa	0,4	

Tabela 17: Limites de inibição por pH (Fonte: Batstone et al., 2002).

Descrição	Parâmetro	Valor	Unidade
Limite superior em X_{ac}	$I_{pH_ac_ul}$	7	--
Limite inferior em X_{ac}	$I_{pH_ac_ll}$	6	
Limite superior em X_{h2}	$I_{pH_h2_ul}$	6	
Limite inferior em X_{h2}	$I_{pH_h2_ll}$	5	
Limite superior em X_{su} , X_{aa} , X_{f_a} e X_{c4}	$I_{pH_bac_ul}$	5,5	
Limite inferior em X_{su} , X_{aa} , X_{f_a} e X_{c4}	$I_{pH_bac_ul}$	4	

Tabela 18: Parâmetros de inibição por H_2 (Fontes: Batstone et al., 2002; Queen, 2006).

Descrição	Parâmetro	Valor	Unidade
Concentração inibitória para X_{c4}	KI_{h2_c4}	1e-05	kgCQO.m ⁻³
Concentração inibitória para X_{f_a}	KI_{h2_fa}	5e-06	
Concentração inibitória para X_{pro}	KI_{h2_pro}	3,5e-06	

Tabela 19: Parâmetro de inibição por NH_3 (Fonte: Batstone et al., 2002).

Descrição	Parâmetro	Valor	Unidade
Concentração inibitória para X_{ac}	KI_{nh3_ac}	0,0018	M

Tabela 20: Parâmetro de inibição por déficit de substrato secundário (Fonte: Batstone et al., 2002).

Descrição	Parâmetro	Valor	Unidade
Concentração de crescimento nulo	Ks_{IN}	0,0001	M

Tabela 21: Constantes para a fase gasosa (Fonte: Batstone et al., 2002).

Designação	Parâmetro	Valor	Unidade
Entalpia da reacção $CH_4(g) \rightarrow CH_4(l)$	ΔH_{KH_ch4}	-14240	J.mol ⁻¹
Entalpia da reacção $CO_2(g) \rightarrow CO_2(l)$	ΔH_{KH_co2}	-19410	J.mol ⁻¹
Entalpia da reacção $H_2(g) \rightarrow H_2(l)$	ΔH_{KH_h2}	-4180	J.mol ⁻¹
Constante de Henry para CH_4 a 35°C	KH_{ch4}	0,0012	M.bar ⁻¹
Constante de Henry para CO_2 a 35°C	KH_{co2}	0,0271	M.bar ⁻¹
Constante de Henry para H_2 a 35°C	KH_{h2}	0,0007	M.bar ⁻¹
Pressão parcial de H_2O	p_{h2o}	0,0557	bar
Coefficiente de transferência do volume específico líquido-gás	kLa	200	dia ⁻¹

Tabela 22: Constantes de equilíbrio ácido-base (Fonte: Batstone et al., 2002).

Par	Parâmetro	Valor	Unidade
HAc / Ac ⁻	Ka_{ac}	1,7378e-05	kmol.m ⁻³
HBu / Bu ⁻	Ka_{ac}	1,4454e-05	
CO ₂ / HCO ₃ ⁻	Ka_{co2}	4,9376e-07	
NH ₄ ⁺ / NH ₃	Ka_{nh4}	1,1111e-09	
HPro / Pro ⁻	Ka_{pro}	1,3183e-05	
HVa / Va ⁻	Ka_{va}	1,5849e-05	
H ⁺ / OH ⁻ / H ₂ O	Kw	2,0804e-14	

Tabela 23: Variáveis externas.

Descrição	Parâmetro	Valor	Unidade
Constante dos gases	R	0.08314	bar.M ⁻¹ .K ⁻¹
Temperatura	T	308	K

4. METODOLOGIA

Como já foi referido, a primeira parte deste trabalho prendeu-se com o estudo exaustivo do modelo ADM1 e das suas aplicações por diversos investigadores, inventariando as suas variáveis e seleccionando os valores bibliográficos mais adequados para a simulação de caso particular de estudo: a biodegradação de um efluente industrial maioritariamente constituído por ácido acético.

Foram encontradas algumas dificuldades neste capítulo, nomeadamente a escassez de valores para os parâmetros de degradação do ácido acético, tendo-se finalmente conseguido incorporar no modelo as constantes mais pertinentes.

Concluída esta fase preliminar, seguiu-se a fase de implementação informática do modelo num simulador. Este tipo de software deve possibilitar a construção do sistema de equações diferenciais que caracterizam a natureza dinâmica do modelo, assim como os métodos matemáticos para a sua resolução dentro das condições definidas, e ainda, quando possível, rotinas para estimação de parâmetros, análise de sensibilidade e validação.

Após a implementação do modelo a nível informático, foi realizado um estudo da sua aplicação para simulação do comportamento de um reactor anaeróbio industrial tratando um efluente gerado numa fábrica de pasta de papel ao sulfito, maioritariamente constituído por ácido acético. Em primeiro lugar, o modelo foi utilizado para simular um reactor com 5 L de volume, operando em condições de estado estacionário, com caudal e carga orgânica constantes. Com o objectivo final de avaliar o desempenho do modelo, foi feita a simulação de perturbações dinâmicas na carga orgânica aplicada, ajustando-a a valores experimentais resultantes da operação de um reactor anaeróbio laboratorial (SC1) utilizado no tratamento do mesmo efluente. O ajuste referido resulta da análise de sensibilidade, da estimação de parâmetros realizados e ainda de pressupostos e simplificações feitas no caso de estudo, e que serão oportunamente explicadas.

A verificação final do modelo, que pode ser encarada como parte da sua validação, foi feita após a afinação paramétrica, utilizando séries de valores experimentais resultantes de um segundo ensaio experimental (SC2), utilizando um substrato adicional (melaço) juntamente com o condensado.

4.1. Implementação do modelo

Embora exista uma grande variedade de diferentes abordagens metodológicas, todas elas apresentam um número de características comuns (Garcia, 2003; Jorgensen,

1994; Flor; 2006; Queen, 2006). As metodologias interactivas possibilitam uma avaliação sequencial do procedimento de modelização e fornecem respostas às questões básicas sobre o processo, permitindo ajustar, com alguma sensatez, a complexidade do modelo ao resultado pretendido.

As tarefas de **especificação funcional do processo, objectivos e limitações** foram já mencionadas ao longo da introdução deste estudo. Neste momento, foram definidos os objectivos de modelar um sistema anaeróbio para o tratamento de efluentes constituídos maioritariamente por ácido acético. Ficam também definidas as fronteiras do sistema – um reactor completamente agitado (CSTR) com produção de biogás, a operar desde o arranque até atingir estados estacionários.

A **caracterização do sistema** é conseguida pelo desenvolvimento de um conjunto de axiomas que são formados intuitivamente pela compreensão do processo ou por algum conhecimento *a priori* dos mecanismos químicos e biológicos. Em resultado, obtém-se um sistema de relações que se espera poder descrever adequadamente o processo. Geralmente, esta é a etapa que determina

a precisão de todo o modelo, uma vez que as considerações aqui postuladas podem eventualmente conter informações imprecisas, derivadas da limitação de conhecimentos do modelador (Jeppsson, 1996).

Na **formulação matemática**, os axiomas definidos na caracterização são matematicamente refinados. Nesta tarefa, conceptualiza-se todo o modelo, ordenando e interligando as variáveis de estado, as variáveis externas e os parâmetros do sistema, de forma a permitir uma leitura esquemática da sua interacção e dos processos envolvidos

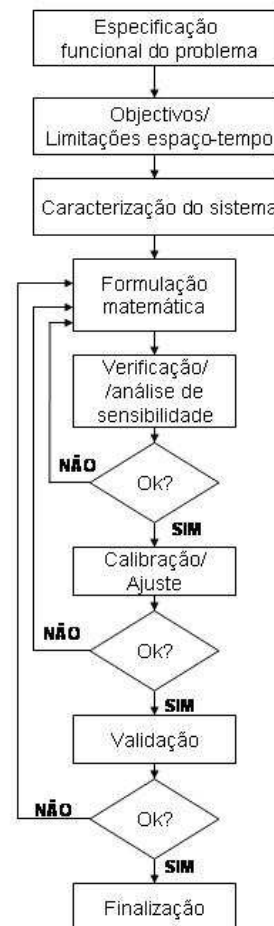


Figura 4: Metodologia experimental do desenvolvimento do modelo (adaptado de Jeppsson, 1996).

(Flor, 2006). Em princípio, as leis da conservação podem ser aplicadas em qualquer ponto do processo, podendo-se considerar as transferências de massa, energia e quantidade de movimento num volume de controlo infinitesimal. Desta forma, a estrutura matemática pode ser formulada através de equações diferenciais (Jeppsson, 1996; Garcia, 2003). O sistema de equações diferenciais foi desenvolvido paralelamente em duas aplicações informáticas: Aquasim 2.1d® e Matlab Simulink 7.0®. Seguidamente é apresentada uma breve descrição do funcionamento da cada uma das aplicações, assim como dos algoritmos de resolução numérica.

4.1.1. AQUASIM® 2.1d

Este software tem sido utilizado e aperfeiçoado ao longo dos últimos anos na aplicação mais ou menos complexa de modelos baseados no ADM1 (Batstone e Keller, 2003; Feng et al., 2006a; Zaher et al., 2003). Foi desenvolvido por Peter Reichert, Jürg Ruchti e Werner Simon no “Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology” (EAWAG), com o objectivo de promover a simulação de sistemas aquáticos,

sejam eles reactores biológicos, ou sistemas naturais como rios, estuários, lagos e albufeiras. Permite a modelização de interfaces gás-líquido, oferecendo ainda sub-rotinas para análise de sensibilidade, estimativa de parâmetros, calibração com dados experimentais e análise de incerteza (Reichert, 1998).

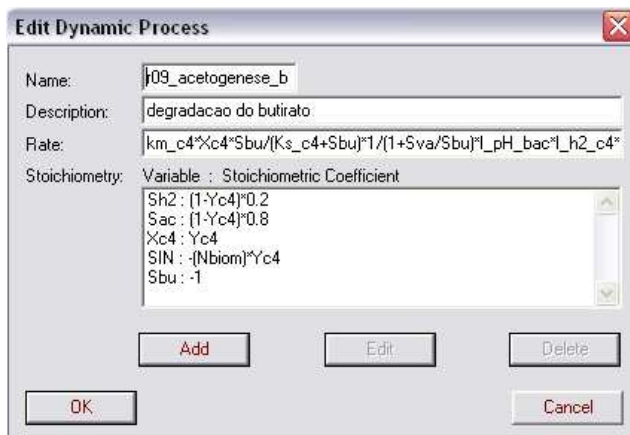


Figura 5: Reacção de acetogénese de butirato implementado em Aquasim®.



Figura 6: Equilíbrio de cargas implementado em Aquasim®.

A filosofia de simulação baseia-se na introdução de variáveis a serem utilizadas nos processos definidos pelo utilizador, processos que se encontram confinados em compartimentos, e cuja conexão se faz por intermédio de ligações. As variáveis a definir englobam três tipos: de sistema, de

dados e de fórmula (Reichert, 1995).

As variáveis de sistema representam os estados dinâmicos a serem calculados, e ainda as propriedades do sistema, coordenadas temporais ou espaciais do sistema. Através das variáveis de dados, é possível disponibilizar ao programa listas de valores experimentais, para que se possa obter parâmetros estimados por funções contínuas de interpolação. Por último, as variáveis de fórmula permitem construir relações funcionais entre variáveis, através de expressões lógicas e algébricas (Reichert, 1995).

A separação de escalas temporais entre processos distintos é feita à custa de dois tipos de processos a definir, os dinâmicos e os de equilíbrio. Os primeiros são formulados através de equações diferenciais, enquanto os segundos descrevem processos muito rápidos cuja fase transiente não é relevante, sendo por isso representados por equações algébricas (Reichert, 1995). Nas figuras 5 e 6 são apresentados exemplos da definição de um processo dinâmico (equação 38) e de um processo de equilíbrio (equação 52), respectivamente.

Na janela “*compartments*” são seleccionados compartimentos pré-definidos (neste caso, reactor misturado e compartimento gasoso), e é assim possível estabelecer-se relações entre a fase líquida e a fase gasosa, através de *links* advectivos que descrevem os fluxos e o transporte de substâncias entre os compartimentos.

Na Figura 7 é apresentado o ambiente geral do modelo implementado neste software, com excepção das janelas que conduzem à visualização dos resultados da simulação. O *output* de cada uma das simulações efectuadas no Aquasim® foi exportado para uma folha de cálculo e submetido a tratamento de resultados.

Como foi referido, o Aquasim® possui algoritmos de cálculo para a análise de sensibilidade e para a estimativa de parâmetros. Esta abordagem integrada no próprio software oferece ao utilizador vantagens acrescidas para testar o modelo, poupando assim tempo e esforços de integração com outras aplicações e permitindo manusear o modelo de forma quase intuitiva.

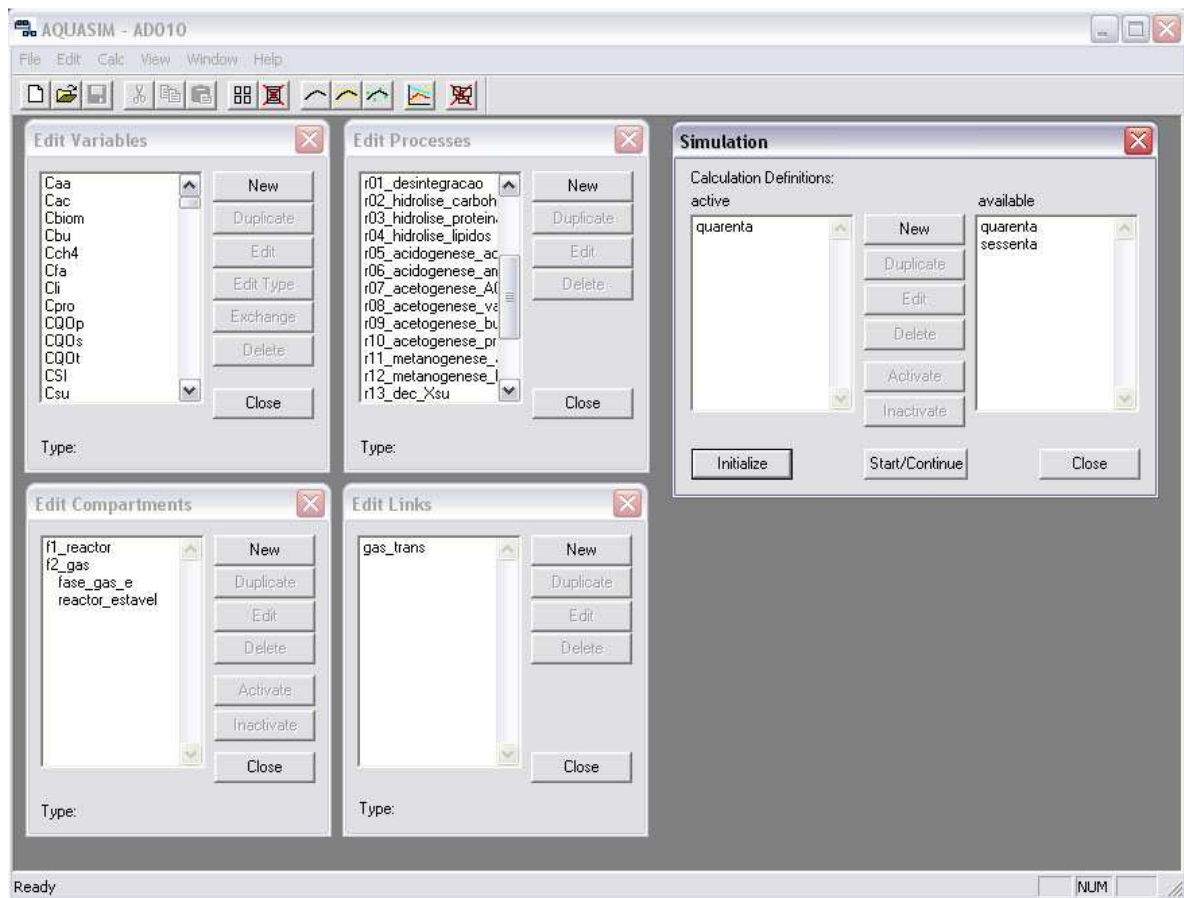


Figura 7: Interface gráfica do modelo implementado em Aquasim®.

4.1.2. MATLAB – SIMULINK® 7.0

O Simulink® é uma aplicação adicional do popular programa Matlab® que permite construir e simular modelos de sistemas físicos e/ou sistemas de controlo através de diagramas de blocos. O comportamento de tais sistemas define-se através de funções de transferência, operadores matemáticos, algoritmos e comandos de programação do Matlab® e ainda operações matemáticas pré-definidas. Dotado de elevada robustez de cálculo numérico, este programa tem sido amplamente difundido nos domínios da simulação dinâmica e da engenharia de automação e controlo.

Nesta aplicação computacional, a simulação de sistemas dinâmicos é um processo em duas etapas. Em primeiro lugar, o utilizador cria e edita um diagrama de blocos que determina graficamente a dependência temporal das relações matemáticas entre as entradas do sistema, os estados e as saídas. Em segundo lugar, devem ser criados ficheiros contendo as informações necessárias sobre os parâmetros daquelas relações matemáticas, assim como as condições iniciais de integração das equações

diferenciais. Concluída esta fase, a aplicação computacional executa a simulação pretendida para um determinado intervalo de tempo, e para um passo de integração ou um critério de convergência especificados.

A solução de um estado do sistema dinâmico num determinado instante implica a integração dos seus valores deste o início da simulação. Por seu turno, a precisão da integração numérica depende do tamanho do intervalo entre os passos da integração. Por defeito, e ao contrário do Aquasim®, o Simulink® pode utilizar métodos de resolução de equações diferenciais que fazem variar automaticamente o passo de integração, baseando-se na taxa de mudança do estado em questão: o passo de integração é reduzido quando um estado está a mudar rapidamente, para aumentar a precisão do cálculo, e é aumentado se a mudança do estado é lenta, para evitar passos desnecessários. Esta característica é particularmente útil, uma vez que permite poupar recursos de computação, não negligenciando o facto de se requerer uma determinada precisão (definida pelo critério de tolerância imposto).

À semelhança do que acontece no Aquasim®, os processos de equilíbrio são definidos de formas distintas. Enquanto os estados dinâmicos são resolvidos à custa da integração numérica de equações diferenciais, os estados resultantes de equilíbrios, como é o caso do pH, são solucionados à custa de correlações algébricas.

Na Figura 8 encontra-se representado o desenvolvimento matemático da equação 38, cuja integração conduz à solução dinâmica para a variável de estado butirato solúvel (S_{bu}). A Figura 9 mostra a esquematização em diagrama de blocos do equilíbrio de cargas (equação 52). Em ambos os esquemas, que constituem ciclos (*loops*), encontram-se designados diversos tipos de blocos, tais como o caudal, entradas no reactor (a azul escuro) e saídas calculadas (a verde). Em amarelo especificam-se os operadores matemáticos. Os blocos a azul claro traduzem a dependência desta variável de estado relativamente a outros processos, em particular os consumos de açúcar e de aminoácidos, como pode ser verificado na matriz estequiométrica do modelo (Tabela 4). O bloco laranja indica a precedência de uma função de inibição, e o rectângulo verde calcula a taxa cinética do processo de consumo de butirato.

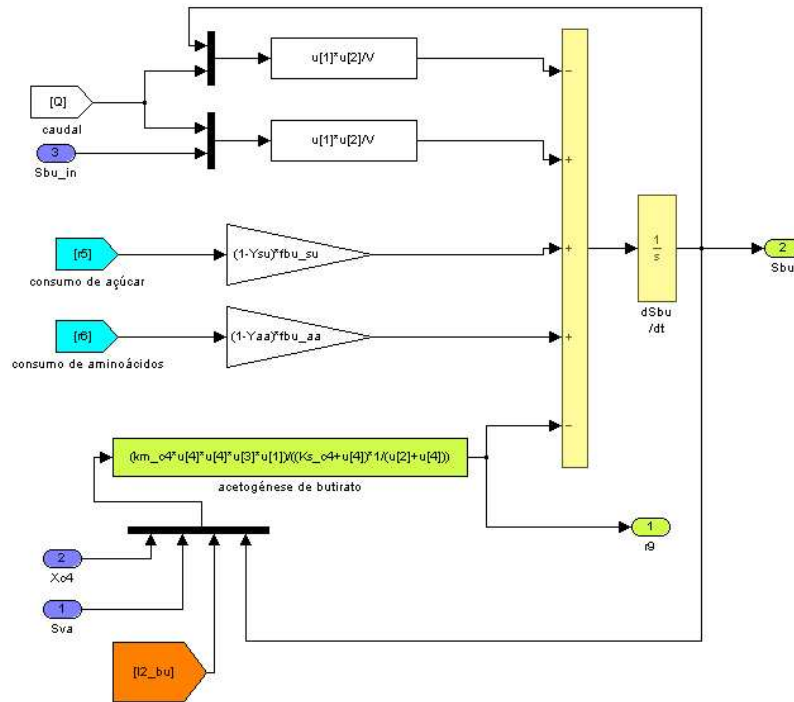


Figura 8: Variável de estado butirato solúvel (S_{bu}) implementada em Matlab/Simulink®.

Uma vez que a variável de estado S_{bu} é traduzida por uma equação diferencial, o segundo operador amarelo (dS_{bu}/dt) na Figura 8 designa um integral do somatório que lhe precede, convenientemente munido de uma estimativa inicial. Já no caso do equilíbrio de cargas (Figura 9), a equação não é integrada. Espera-se que esta abordagem possa diminuir a rigidez do modelo, permitindo que o sistema convirja mais facilmente. A desvantagem tem a ver com o facto de o sistema diferencial-algébrico ser uma aproximação ligeiramente mais grosseira do sistema original, e o efeito de tal aproximação dever ser delicadamente avaliado em cada simulação específica (Rosen et al., 2006).

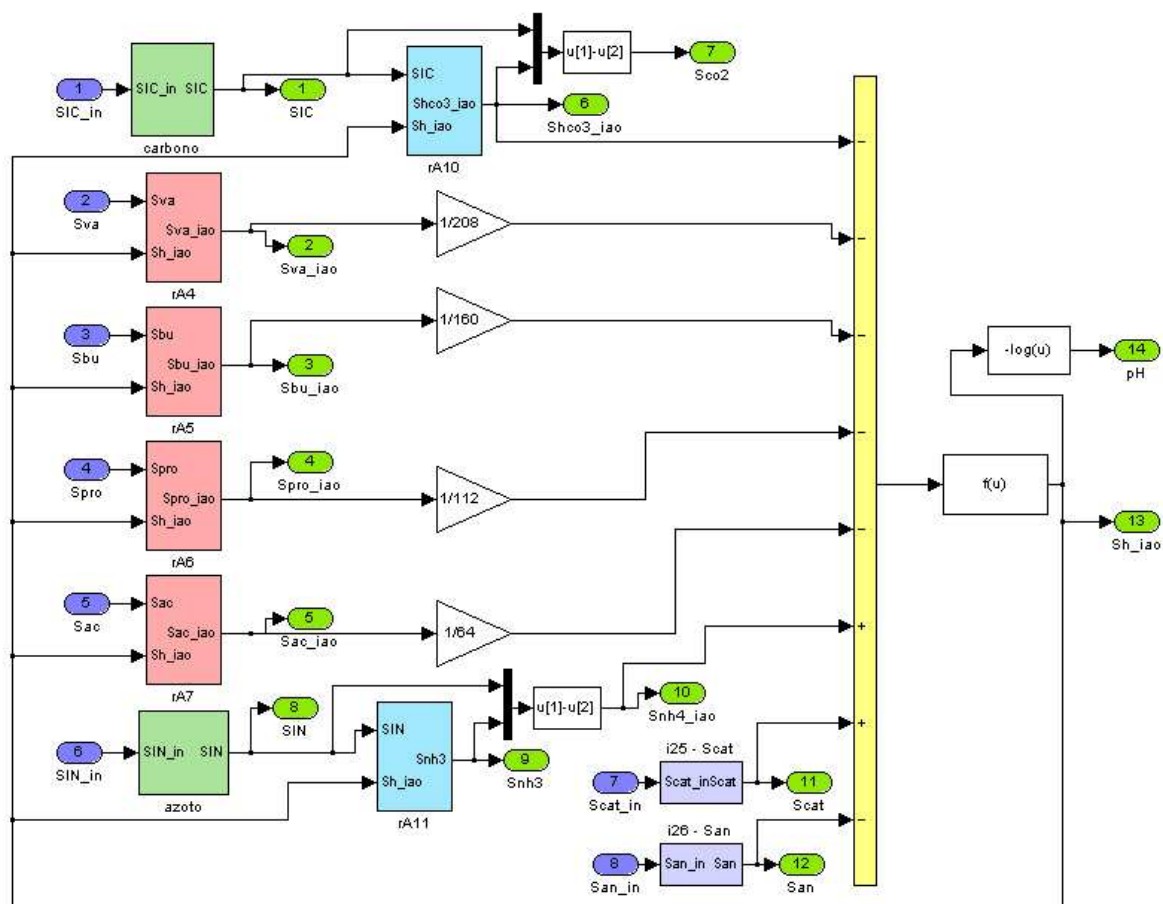


Figura 9: Equilíbrio de cargas (equação algébrica) implementado em Matlab/Simulink®.

A vantagem da implementação do modelo no ambiente Simulink® tem a ver com o facto de a metodologia dos diagramas de blocos permitir uma melhor avaliação da sua estrutura, sobretudo aquando da tarefa de verificação. Além disso, esta implementação permite monitorizar em tempo real, através de um bloco de saída (monitor), a evolução de cada uma das variáveis no decorrer de uma simulação. Terminada uma simulação, a sua matriz de saída pode ser exportada e tratada numa folha de cálculo.

Em contrapartida, a desvantagem de um software como o Simulink® terá que ver com a complexidade com que a sequência de cálculos é executada no caso concreto. Por esta aplicação possibilitar a variação do passo de integração, a duração das simulações torna-se inevitavelmente mais longa. Além disso, o facto do sistema dinâmico implementado integrar equações diferenciais e equações algébricas no mesmo espaço contribui significativamente para a morosidade da sua resolução numérica, segundo alguns autores (Rosen et al., 2006).

Na Figura 10 encontra-se representado o ambiente geral de trabalho do modelo implementado nesta aplicação, e cuja construção foi baseada no trabalho de Queen

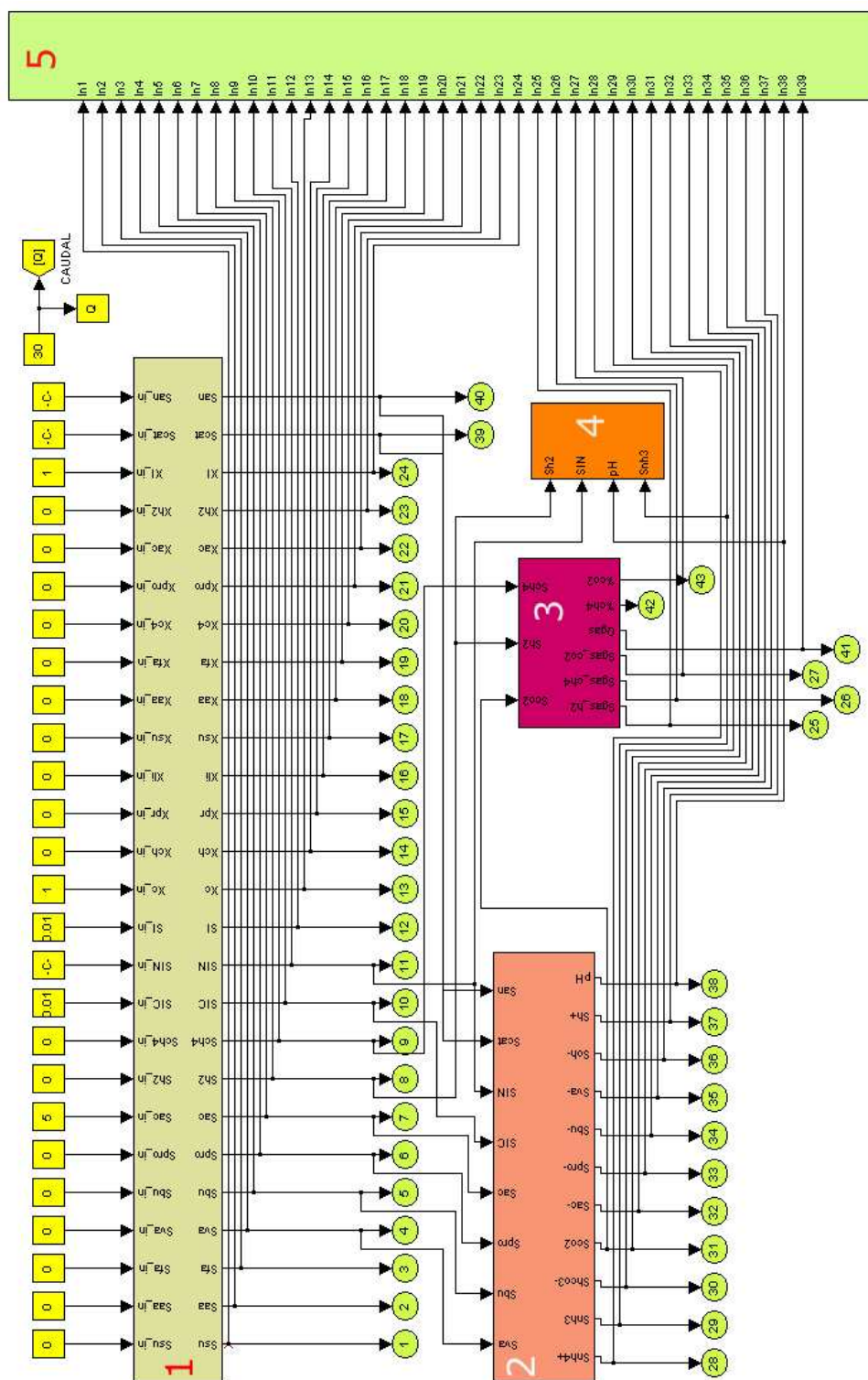


Figura 10: Interface gráfica generalizada do modelo em Matlab/Simulink®.

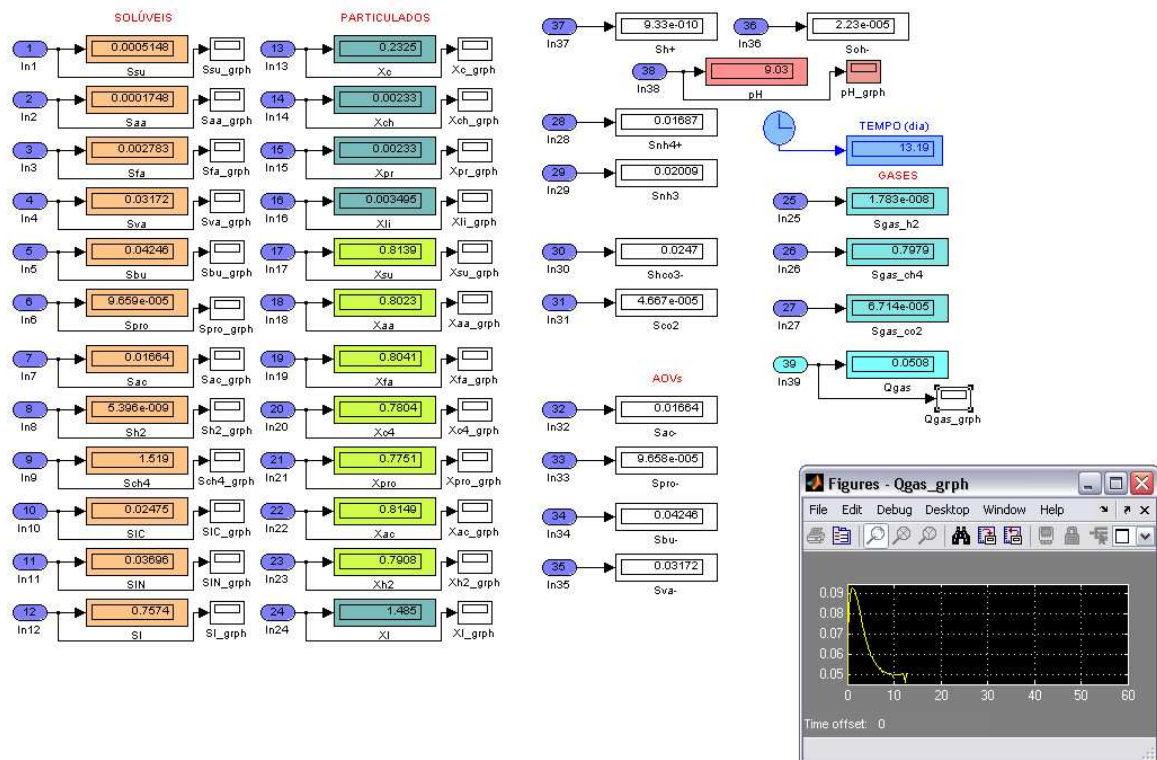


Figura 11: Monitorização em tempo real do modelo em Matlab/Simulink®.

4.2. Critérios de avaliação do modelo

Entende-se que a avaliação da qualidade da implementação efectuada compreende o discernimento entre o bom e o mau desempenho das simulações produzidas. Foi precisamente para encontrar a estrutura mais adequada para a simulação do comportamento do processo anaeróbio que se implementou o modelo em duas plataformas informáticas distintas, permitindo comparar entre si a qualidade das suas simulações.

O critério mais importante para a comparação de modelos é que os desvios entre as medições experimentais e a simulação devem ser mínimos. No entanto, este critério não pode ser utilizado individualmente na avaliação, uma vez que favorece o uso de modelos complexos e com muitos parâmetros, dificultando a sua implementação (Jeppsson, 1996). Neste sentido, deve ser utilizado um critério adicional baseado no senso comum, promovendo a simplificação.

Seguidamente, descrevem-se as etapas levadas a cabo com o objectivo da avaliação do modelo produzido.

4.2.1. Verificação

A **verificação** é a etapa mais morosa de todo o processo de modelização, uma vez que, não existindo métodos expeditos e infalíveis para resolução numérica de um sistema dinâmico complexo, esta é feita por tentativas (Villate, 2007). Esta tarefa consiste em testar a lógica dos algoritmos, executando um número alargado de simulações, se possível em condições extremas, para por à prova a consistência do modelo, e avaliar o seu comportamento (Garcia, 2003).

Em geral, a verificação assegura que o modelo matemático responde proporcionalmente à realidade, cumprindo três requisitos: programação correcta, implementação clara e ausência de erros de lógica ou “bugs”. Por outro lado, esta tarefa não garante que o modelo resolva um problema particular ou reflecta correctamente o funcionamento de um processo real (Sargent, 2003).

Numa fase inicial, ocorrem frequentemente falhas na verificação, tendo que se redefinir as condições anteriores da metodologia: se as diferenças entre a simulação e a realidade forem significativas, possivelmente é necessário reformular também a caracterização do sistema; se as diferenças forem pequenas, pode ser possível refinar os resultados através de ligeiros ajustes nos parâmetros (Jorgensen, 1994; Jeppsson, 1996).

A etapa de verificação fica concluída com uma **análise de sensibilidade**, avaliando quais os parâmetros mais influentes no comportamento de uma determinada variável de estado, e averiguando se a estrutura do modelo permite a existência de um único resultado para a estimativa de parâmetros (Flor, 2006).

Por mais delicado que seja estudo da sensibilidade das diversas variáveis do modelo aos diversos parâmetros introduzidos, este visa sempre a optimização do uso do modelo. As técnicas da análise de sensibilidade consistem no cálculo de uma aproximação linear à mudança numa determinada variável provocada por uma perturbação num parâmetro. Neste estudo, foi utilizada a técnica da função absoluta-relativa, por ser considerada a mais útil e conclusiva, do ponto de vista intuitivo (Reichert, 1998; Jeppsson, 1996; Frey e Patil, 2002). O modelo da técnica utilizada é descrito pela equação 53, onde p representa um parâmetro do modelo, y uma variável de estado e $\delta_{a,r}$ a função de sensibilidade absoluta-relativa.

$$\delta_{a,r} = p \frac{\partial y}{\partial p} \quad (53)$$

A função descrita mede a variação absoluta na variável y , para uma perturbação do parâmetro p em 100%. Esta função torna possível fazer-se uma comparação quantitativa dos efeitos de diferentes parâmetros produzidos na mesma variável. Quanto mais elevados forem os valores tomados por estas funções para diferentes parâmetros, e quanto mais pronunciadas forem as diferenças entre si, com maior exactidão poderão os parâmetros ser estimados (Reichert, 1998). No caso de duas funções de dois parâmetros seguirem esboços gráficos semelhantes, os parâmetros em questão não são linearmente independentes (Jeppsson, 1996) e, conseqüentemente, não serão individualmente identificáveis, pois a mudança de um deles pode ser compensada pela mudança no outro.

4.2.2. Calibração e ajuste

A etapa de **calibração/ajuste** consiste em adaptar as equações e variáveis, com base em limites e dados razoáveis, e sem nunca forçar o modelo a aproximar-se dos dados experimentais à custa da inclusão de parâmetros e valores irrealistas (Flor, 2006). Em geral, consiste na manipulação de parâmetros que foram anteriormente identificados, durante a etapa de verificação, como os que apresentam maior influência no comportamento simulado, através da técnica de análise de sensibilidade.

O ajuste dos parâmetros é feito através da sua estimação. Constituindo um típico problema de investigação operacional, a estimação de parâmetros de um modelo consiste na determinação dos seus valores óptimos recorrendo a dados experimentais (Jeppsson, 1996). A calibração do modelo implementado neste trabalho seguiu um procedimento semelhante ao descrito por Feng et al. (2006a,b), recorrendo a valores experimentais de diferentes variáveis de operação, para estimação de parâmetros.

Assumindo que os parâmetros utilizados no modelo apresentado tomam valores constantes, estes podem ser estimados através da minimização do somatório dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e os simulados, como se enuncia na equação 54:

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{\text{exp},i} - y_i(p)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (54)$$

onde $y_{\text{exp},i}$ é o i -ésimo valor experimental da variável y , σ_i o seu desvio-padrão, $y_i(p)$ o i -ésimo valor simulado, p o vector de parâmetros e n o número de pontos experimentais.

Devido à não-linearidade do modelo e ao procedimento de integração numérica, o somatório da equação 54 tem que ser minimizado numericamente. Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo “simplex” desenvolvido por Nelder e Mead (1965), e que se encontra incorporado nas capacidades do Aquasim®. Resumidamente, este método iterativo consiste na construção de um espaço-simplex contendo $n+1$ pontos, representando a função-objectivo (a minimizar) sendo n o número de parâmetros a estimar. O simplex inicial vai sofrendo expansão ou contracção a cada iteração, conforme os valores de cada ponto aumentem ou diminuam. O procedimento é realizado até todos os pontos se encontrarem suficientemente próximos, resultando na minimização da função-objectivo, a um critério de convergência especificado. Uma explicação mais atenta do método pode ser consultada nas referências de Reichert (1998) e de Jeppsson (1996).

4.2.3. Validação

A **validação** assegura que o modelo cumpre os requisitos em termos de metodologia empregue e resultados obtidos. Por outras palavras, só uma validação permite garantir utilidade prática ao modelo, certificando que este se reporta a uma realidade correcta e fornece informação detalhada sobre o sistema modelado.

Em particular, esta etapa garante que a resposta do modelo é consistente com os valores reais de operação. É assim avaliada, numa perspectiva finalizadora, a sua eficiência face aos objectivos do seu desenvolvimento (Jorgensen, 1994). Este momento pode ser encarado como um dos mais importantes durante o processo de modelização, permitindo construir argumentos razoáveis para afirmar ou negar a ocorrência de determinados acontecimentos, na interacção entre profissional (modelador) e decisor (Sargent, 2003).

Existem inúmeros protocolos para levar a cabo a validação de modelos mas, no entanto, e por questões de simplificação, esta tarefa não será um objecto de análise alargada durante o presente estudo, até porque o procedimento para uma validação plena é bastante exaustivo e moroso. Genericamente, a validação passa por uma série de explorações de casos críticos e, quando o modelo denota invalidez, significa que este pode sempre salvaguardar-se com aperfeiçoamentos *a posteriori*, resultando num maior grau de credibilidade e confiança (Sargent, 2003).

Assim, numa abordagem prévia da validação do modelo implementado, foi feita a comparação de simulações com os valores experimentais resultantes da operação de um reactor semi-contínuo que, em boa medida, reflecte uma condição experimental suficientemente diferente daquela utilizada para efeitos de calibração.

4.3. Aplicação prática do modelo

Tendo em conta a necessidade premente de se utilizarem trabalhos de modelização em aplicações práticas, nesta secção será feita uma abordagem ao caso real tomado como referência neste estudo, assim como à metodologia para obtenção de valores experimentais utilizando um efluente real, o que permite o refinamento e validação do modelo proposto.

4.3.1. Caso de estudo

Após a implementação computacional do modelo, pretende-se aplicá-lo à simulação do processo de tratamento anaeróbio de um efluente designado por condensado (CL), proveniente de uma indústria de produção de pasta de papel pelo processo ao sulfito. Como é prática comum na gestão de efluentes líquidos de muitas indústrias, esta corrente individualizada é passível de ser submetida a um tratamento anaeróbio dada a sua elevada carga orgânica, antes de se juntar com as outras correntes fabris no tratamento aeróbio posterior.

Apesar do tratamento anaeróbio deste efluente geralmente apresentar bom desempenho, o substrato *per se* pode causar inibição e problemas de estabilidade no funcionamento do reactor anaeróbio. Sendo o condensado maioritariamente constituído por ácido acético, a comunidade anaeróbia que o metaboliza desenvolve-se preferencialmente, significando fraca biodiversidade e predominância das bactérias metanogénicas dentro de um reactor tratando este tipo de efluente, o que tende para a existência de uma monocultura. De todas as espécies anaeróbias, as bactérias metanogénicas são aquelas que apresentam taxas de crescimento mais baixas e, consequentemente, as que necessitam de maiores períodos de tempo para se adaptarem a choques orgânicos e tóxicos (McCarty, 1964).

Da conjugação dos factores descritos, ressalta a importância da optimização do funcionamento de um reactor anaeróbio para o tratamento deste efluente, quer na componente da diminuição do grau de instabilidade, quer no aumento da eficácia do seu

tratamento, quer por diminuição dos factores de inibição. A modelização deste tratamento específico irá assim auxiliar a previsão do seu comportamento face a vários cenários possíveis, esperando-se que possa constituir uma ferramenta eficaz no controlo do processo de tratamento anaeróbio.

Foi ainda considerada a adição de uma fonte de carbono externa (melaço de cana) no tratamento anaeróbio. O pressuposto do uso de um sacarídeo prende-se com o facto deste ser maioritariamente constituído por carboidratos e assim proporcionar substrato a montante da metanogénese. Desta forma, o melaço conduz eventualmente à revitalização dos microrganismos acidogénicos e acetogénicos na cultura, proporcionando um equilíbrio dinâmico entre as várias espécies microbiológicas dentro do reactor, conferindo ao processo anaeróbio maior biodiversidade e, consequentemente, maior capacidade de aclimação a choques inibitórios, o que se irá traduzir no aumento da estabilidade do processo (Silva et al., 2007). O factor de estabilidade eventualmente proporcionado pela adição de melaço ganha ainda mais importância se se atender ao facto de que, na instalação industrial, as contaminações pontuais, as variações de carga e os choques tóxicos não são tão infrequentes quanto se desejaria.

4.3.2. Obtenção de dados experimentais

Para obtenção de informação sobre as condições óptimas de operação de reactores anaeróbios industriais, é fundamental conhecer as respostas reais do processo biológico face a diferentes estímulos de alimentação. Neste sentido, e complementarmente ao desenvolvimento do modelo apresentado, foram operados dois reactores anaeróbios laboratoriais em modo semi-contínuo, o primeiro (SC1) contendo condensado e o segundo (SC2) contendo condensado e melaço, numa proporção (40:1) em termos de matéria orgânica (CQO), contribuindo o sacarídeo em cerca de 2,5% para a totalidade de CQO alimentada. Para o efeito, foi estabelecida uma matriz de carga orgânica a aplicar aos reactores, expressa na Tabela 24.

Tabela 24: Matriz experimental designada para os ensaios semi-contínuos.

Reactor SC1			Reactor SC2			
Carga orgânica (kgCQO _s .m ⁻³ .dia ⁻¹)	Caudal (10 ⁻⁶ m ³ .dia ⁻¹)	Condensado alimentado (kgCQO.m ⁻³)	Carga orgânica (kgCQO _s .m ⁻³ .dia ⁻¹)	Caudal (10 ⁻⁶ m ³ .dia ⁻¹)	Condensado alimentado (kgCQO.m ⁻³)	Melaço alimentado (kgCQO.m ⁻³)
0,09	200	2,347	0,14	200	3,460	0,086
0,14	200	3,547	0,29	200	7,063	0,177
0,20	200	5,043	0,84	200	20,553	0,514
0,30	200	7,542	0,94	200	22,829	0,570
0,43	200	10,693	2,08	350	29,008	0,725
0,55	240	11,500	2,49	360	33,743	0,844
0,87	350	12,483				
1,22	550	11,093				
1,69	750	11,267				
2,31	1000	11,556				
2,61	1150	11,352				

Numa fase preliminar do trabalho laboratorial, foi efectuada uma caracterização das correntes de condensado e melaço em termos de CQO_s, SSV e pH, para que a matriz experimental pudesse ser estabelecida. As lamas anaeróbias utilizadas no ensaio, assim como as outras correntes em estudo, foram provenientes da estação de tratamento de efluentes da indústria de pasta de papel pelo processo ao sulfito em estudo. Encontra-se documentado o facto de que inóculos recolhidos em reactores industriais tratando o condensado do processo ao sulfito se encontram convenientemente adaptados a este substrato, sendo portanto menos susceptíveis à inibição por compostos tóxicos provenientes do processamento da madeira, do que uma biomassa anaeróbia genérica (Benjamin et al., 1984).

Os ensaios laboratoriais foram realizados em reactores continuamente agitados (CSTR) em vidro, com o volume de 5L, devidamente acondicionados em condições anaeróbias e mesofílicas (35°C). Aos reactores foi inicialmente adicionado o volume de lamas anaeróbias estabelecido na etapa de caracterização, por forma a manter a sua concentração aproximadamente igual à do reactor industrial (7 kgSSV.m⁻³). Diariamente, um volume do conteúdo do reactor determinado na matriz estabelecida foi retirado e analisado, sendo alimentado em seguida um volume igual de alimentação. A alimentação consistia em condensado previamente neutralizado, nutrientes inorgânicos, água destilada e alcalinidade suficiente para garantir algum efeito tampão. No caso do reactor SC2 a alimentação continha ainda melaço na proporção 1:40 (em CQO) relativamente ao condensado alimentado.

Tendo em conta que a operação em modo semi-contínuo requer um período de equilíbrio antes de se aumentar a carga orgânica aplicada, o planeamento experimental

contemplou este facto. Por este motivo, o reactor SC1 operou durante cerca de três meses e o reactor SC2 durante dois meses, esperando-se, em cada carga ensaiada, atingir o estado estacionário, mediante a observação da tendência de estabilidade de determinados parâmetros (pH, CQO e conteúdo metanogénico do biogás). Só então foi incrementada a carga. Desta forma, os resultados obtidos em cada patamar de carga procuram reflectir globalmente os efeitos produzidos pelo aumento de carga orgânica.

O controlo analítico foi feito através da análise diária dos vários parâmetros, de acordo com procedimentos padronizados (APHA, 1995). A alcalinidade total e o pH foram analisados segundo os métodos 4500-H⁺B e 2320B, recorrendo ao equipamento “Mitsubishi GT- Automatic Titrator”. A CQO_s foi medida pelo método colorimétrico 5220D, usando o espectrofotómetro “Aqualytic COD vario PC compact”. A análise de sólidos foi feita segundo os métodos 2540B, 2540D e 2540E, usando filtros de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro “GF3”, balança analítica “Precisa XB120”, estufa “Shimadan” e mufla “Termolab SR-24”.

O biogás produzido foi mensurado de acordo com o princípio dos vasos comunicantes, medindo o volume de líquido deslocado de uma ampola inicialmente cheia com água, conectada com a fase gasosa do reactor em condições anaeróbias. A análise do conteúdo do biogás foi feita com a amostragem da fase gasosa, com o auxílio de uma seringa, e submetendo a amostra a cromatografia gasosa no aparelho “SRI 8610C” equipado com detector TCD. Os AOV acumulados na fase líquida foram também analisados por cromatografia gasosa no equipamento “Chrompack CP 9001” munido de detector FID.

A montagem laboratorial apresenta-se na Figura 12.

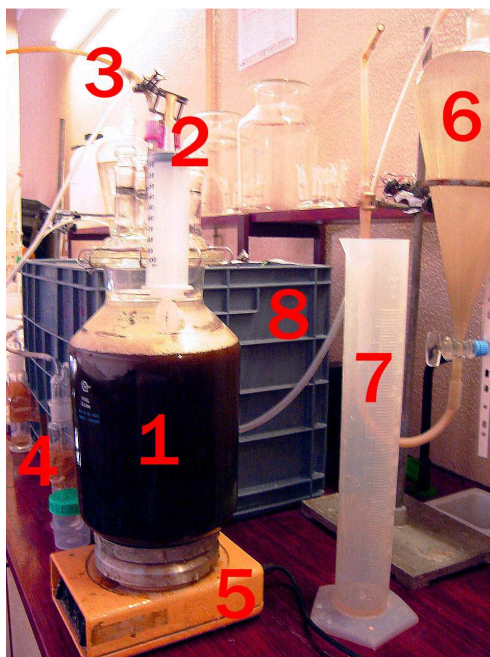


Figura 12: Fotografia da instalação experimental.

Legenda: 1 – Reactor CSTR; 2 – Tomada de amostragem/alimentação à fase líquida; 3 – Tomada de amostragem à fase gasosa; 4 – Borbulhador; 5 – Agitador magnético; 6 – Ampola com água; 7 – Proveta graduada; 8 – Banho a 35°C

5. RESULTADOS

Os primeiros resultados provêm de testes preliminares ao comportamento do modelo matemático, numa tentativa de avaliar o desempenho numérico do modelo. Neste sentido, e durante uma primeira etapa de verificação, são comparados dois casos, de alguma forma equivalentes ao caso de estudo, em termos de substrato. Desta forma pode assim inferir-se sobre a influência das diferentes condições alimentadas no desempenho de tratamento biológico, considerando para o efeito a ocorrência do estado estacionário.

Após uma primeira abordagem sobre o comportamento do modelo em estado estacionário, são apresentadas simulações que utilizam como *inputs* as condições de entrada no ensaio laboratorial SC1. Neste caso, a observação dos resultados simulados é comparada com os resultados experimentais, e esta discussão constitui uma segunda parte da verificação do modelo. Nova avaliação é feita após a sua calibração, utilizando o mesmo cenário experimental para a estimação de parâmetros. Por fim, considera-se que, no âmbito deste trabalho, a validação do modelo é, em parte, reflectida pela obtenção de uma qualidade positiva no ajuste da simulação aos resultados do ensaio SC2, resultante do ajuste paramétrico.

5.1. Verificação em estado estacionário

A primeira verificação é efectuada executando simulações para dois cenários, ambos com alimentação constituída por acetato (componente maioritário do efluente em estudo), cada qual com uma condição de carga orgânica diferente. Os parâmetros cinéticos e bioquímicos utilizados nesta fase resultaram da pesquisa bibliográfica efectuada, e foram já definidos anteriormente. As cargas definidas foram enquadradas numa gama realista de valores de carga orgânica na operação de reactores CSTR (Metcalf & Eddy, 2003). No primeiro cenário, definiu-se a carga orgânica da alimentação equivalente a $3 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. No segundo cenário simulou-se um aumento de cerca de 15% da carga ($3,5 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$).

Nesta etapa, em ambos os cenários, espera-se obter estados estacionários, tendo em vista a obtenção de respostas explícitas do comportamento do modelo. Não foi considerado nenhum dispositivo de retenção de sólidos, para que os *outputs* do modelo possam fornecer uma indicação realista da composição da mistura dentro do reactor.

O teste ao estado estacionário permite ainda comparar o desempenho das duas implementações do modelo (em Aquasim® e em Matlab/Simulink®). Para o ajuste do

modelo, assim como para as etapas subsequentes, será apenas contemplada a implementação que fornecer resultados mais lógicos.

5.1.1. Simulação em Aquasim®

Apresentam-se na Tabela 25 as condições de operação para cada um dos cenários, assim como as condições iniciais de integração mais relevantes.

Tabela 25: Condições de arranque para a primeira verificação do modelo em Aquasim®.

	Parâmetro/variável	Cenário A	Cenário B
	Volume útil do reator (m^3)	0,005	
	Volume da fase gasosa (m^3)	0,0015	
	Intervalo de simulação (dias)	55	
	Passo de integração (dias)	0,1	
ALIMENTAÇÃO	Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$)	0,001	
	Carga orgânica aplicada ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$)	3	3,5
	Inertes solúveis ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0	
	Inertes particulados ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0	
	Complexos particulados ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0	
	Carbono inorgânico ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,05	

Na Figura 13 apresenta-se a evolução das variáveis de estado mais relevantes resultantes da simulação para o cenário A, por um período de 55 dias, obtida no Aquasim®.

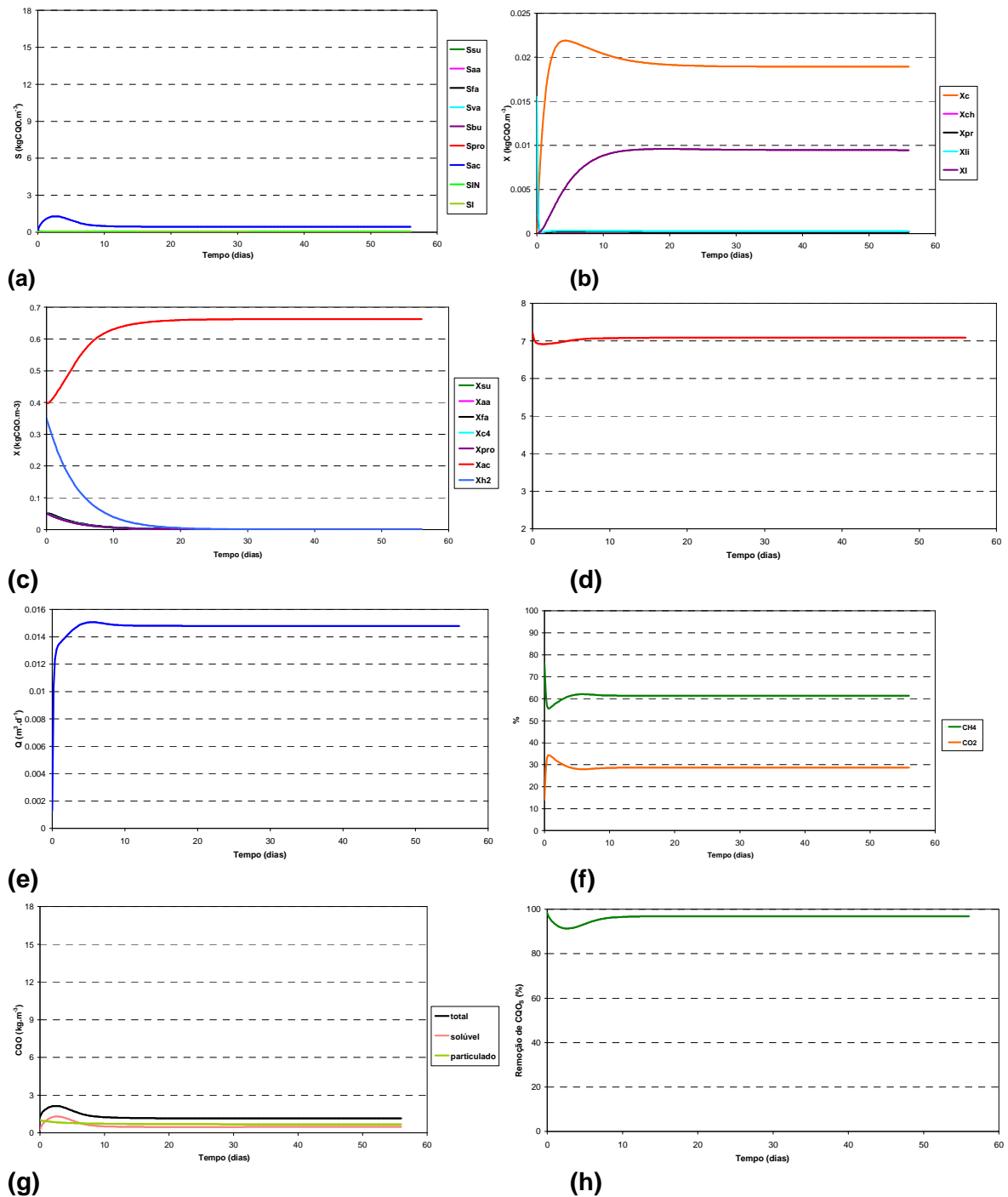


Figura 13: Estados dinâmicos do modelo na simulação do cenário A em Aquasim®: (a) componentes solúveis; (b) componentes particulados; (c) biomassa; (d) pH; (e) caudal de biogás; (f) composição relativa do biogás; (g) CQO; (h) remoção de CQOs.

Na figura anterior pode verificar-se a consistência da resposta do modelo relativamente ao regime permanente imposto na alimentação. Algumas das variáveis, nomeadamente o caudal e composição do biogás e os componentes solúveis, sugerem

ter-se atingido a condição de estado estacionário antes de 10 dias de operação. No entanto, atendendo à evolução dos compostos particulados e da biomassa, observa-se que o estado estacionário só é atingido após 20 dias de operação. Esta discrepância ilustra a dificuldade encontrada na monitorização da estabilidade de reactores anaeróbios, sobretudo na fase de arranque, e que foi discutida anteriormente na secção 1.4. Sugere-se assim que se mantenha uma vigilância atenta e integrada dos vários parâmetros disponíveis.

Podem ainda observar-se alguns fenómenos relacionados com a condição alimentada. Como seria de esperar, o acetato alimentado apenas beneficia a biomassa consumidora deste substrato (X_{ac}) (Figura 13c), originando um acentuado decaimento de todas as outras espécies biológicas. Sendo este tipo de biomassa necessariamente metanogénico, verifica-se uma produção elevada de biogás (Figura 13e) e um conteúdo relativamente elevado de metano (Figura 13f). Tratando-se de um substrato simples, a remoção de CQO solúvel é bastante significativa (cerca de 97%).

Relativamente ao pH (Figura 13d), apesar da sua oscilação inicial correspondente ao estado transiente, este parâmetro mantém-se estável e aceitável, não se considerando que provocou inibição.

A presença estacionária de componentes particulados (Figura 13b) deve-se exclusivamente ao decaimento biológico provocado pela ausência de outros substratos. Como foi previamente indicado, o modelo considerado incorpora o decaimento celular como um fenómeno cíclico. A biomassa inactiva volta assim a entrar no processo sob a forma de complexos particulados (X_C) e biomassa inactiva (X_I) e mantém-se no sistema, dado não existirem microrganismos capazes de degradar estes componentes.

Na Figura 14 representam-se os estados calculados no cenário B, incrementando a carga em $0,5 \text{ kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ relativamente ao cenário A. Neste caso, a evolução de todas as variáveis sugere uma notória destabilização do processo biológico, indiciando ocorrência de *washout* e falha do processo.

Logo após os 5 dias, correspondendo ao estado transiente inicial, verifica-se claramente uma incapacidade da biomassa acetogénica para degradar o substrato, sofrendo inibição e decaimento (Figura 14c). O pH é, de facto, o grande indicador da inibição, chegando a cair abaixo de qualquer limite inferior de inibição para as espécies presentes (Tabela 17).

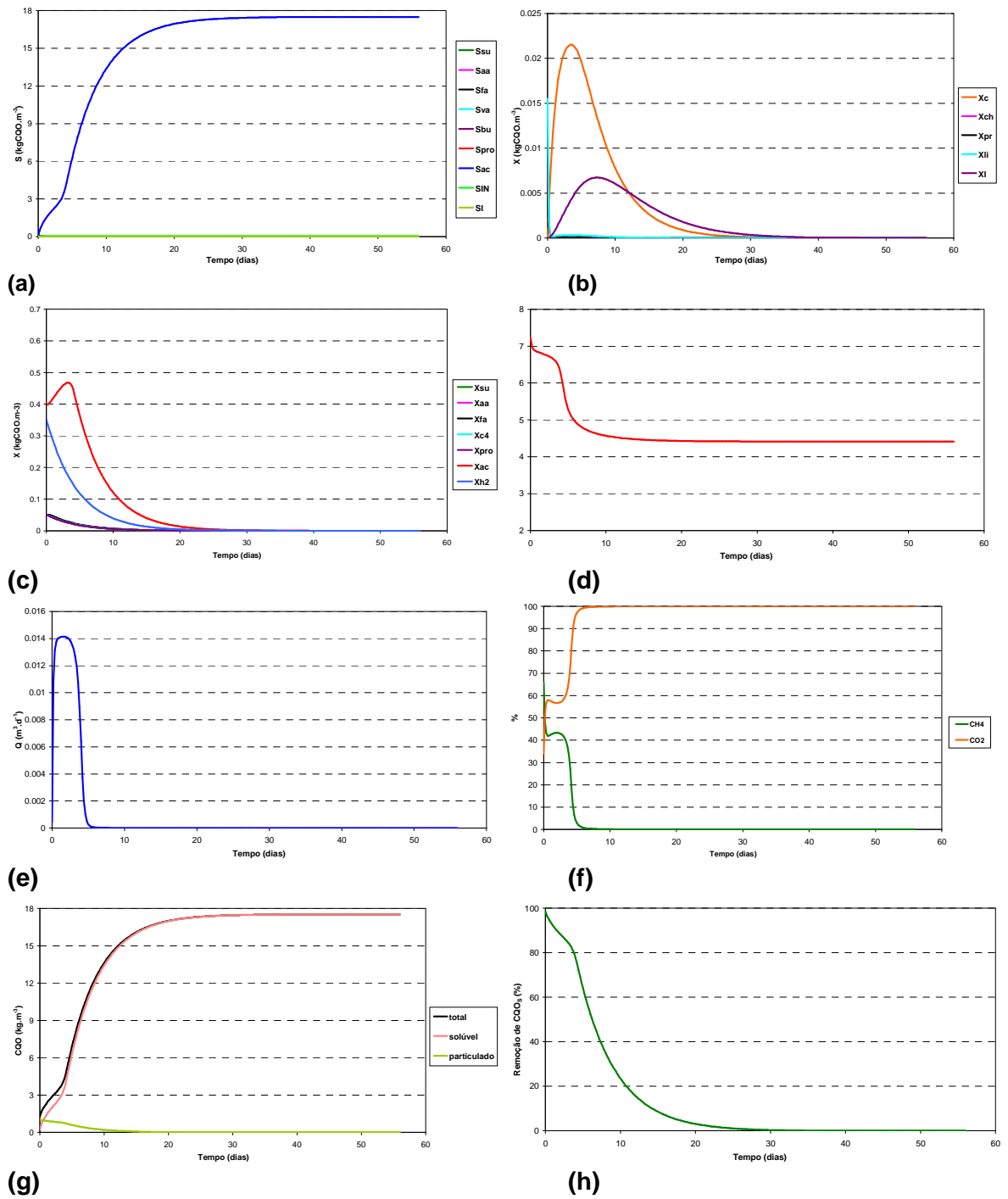


Figura 14: Estados dinâmicos do modelo na simulação do cenário B em Aquasim®: **(a)** componentes solúveis; **(b)** componentes particulados; **(c)** biomassa; **(d)** pH; **(e)** caudal de biogás; **(f)** composição relativa do biogás; **(g)** CQO; **(h)** remoção de CQOs.

Em termos de AOV, será também de esperar uma elevada concentração de ácido acético, com base na lei do equilíbrio químico (equação 24). A inibição deve-se, portanto, à presença, em altas concentrações, deste ácido que constitui um substrato não-

ionizado. A simulação da sobrecarga sugere assim uma inibição do tipo Andrews (equação 27), não contemplada no desenvolvimento do modelo ADM1, que serviu de base ao estudo proposto neste trabalho.

Após a execução de várias simulações em Aquasim® em ambos os cenários, verificou-se que a resposta do modelo é relativamente tolerante à variação das aproximações iniciais de integração, convergindo sempre para o mesmo estado, desde que o intervalo de estimativas experimentadas não seja muito alargado.

O comportamento do modelo implementado em Aquasim® afigura-se aparentemente coerente em condições estacionárias. No entanto, e como foi salientado no início deste estudo, o seu objectivo principal será o de antecipar condições críticas no funcionamento de reactores de escala industrial, permitindo um melhor controlo do processo biológico através das informações fornecidas sobre o comportamento do modelo. O passo seguinte do estudo prende-se pois com a avaliação da modelização em condições dinâmicas de operação.

5.1.2. Simulação em Matlab/Simulink®

Na Tabela 26 apresentam-se as condições iniciais utilizadas na simulação do estado estacionário em Matlab/Simulink® do cenário A, e que foram idênticas às utilizadas com o Aquasim® para o cenário A. O método numérico utilizado para a resolução do sistema de equações diferenciais baseia-se numa modificação da fórmula de Rosenbrock (Shampine, 1982) e vem estabelecido com o próprio Matlab®. A escolha do método pautou-se por este ter sido largamente utilizado com sucesso em sistemas biológicos (Rosen et al., 2006), e pela própria documentação do software assegurar que se trata de um método altamente estável na resolução de sistemas rígidos, utilizando um passo de integração não muito estreito e permitido assim uma computação mais breve.

Tabela 26: Condições de arranque para a primeira verificação do modelo em Matlab/Simulink®.

ALIMENTAÇÃO	Parâmetro/variável	Cenário A
	Volume útil do reactor (m^3)	0,005
	Volume da fase gasosa (m^3)	0,0015
	Intervalo de simulação (dias)	55
	Passo de integração (dias)	Variável
	Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$)	0,001
	Carga orgânica aplicada ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$)	3
	Inertes solúveis ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0
	Inertes particulados ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0
	Complexos particulados ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0
	Carbono inorgânico ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,05

Na Figura 15, apresentam-se os resultados da simulação do cenário A realizada em Matlab/Simulink®, utilizando as mesmas aproximações iniciais empregues nas simulações em Aquasim®. Além de ser a análise do desempenho do modelo em estado estacionário o principal objectivo deste capítulo, será paralelamente abordada uma comparação entre esta simulação e a resultante da implementação em Aquasim®.

Da observação de todas as variáveis simuladas, com excepção da composição do biogás (Figura 15f), não se pode concluir a ocorrência de uma operação em estado estacionário durante os 55 dias estabelecidos para a simulação. Apesar de se ter mantido constante a carga alimentada, há uma tendência para a não degradação do substrato solúvel (Figuras 15a e 15g), e que pode ser consequência do decaimento celular ilustrado na Figura 15c. Apesar da inibição microbiana observada, existe consistência entre a predominância dos microrganismos acetoclásticos (X_{ac}) e a abundância do acetato na alimentação (Figura 15a).

O caudal de biogás (Figura 15e) evidencia notoriamente o mau funcionamento do modelo, cuja simulação devolve um elevado ruído inesperado na actividade metanogénica, em condições estacionárias. Durante a fase de testes preliminares a esta implementação, ficou demonstrado que o comportamento caótico do estado Q_{gas} do sistema dinâmico é tanto maior quanto maior for o caudal e a carga de substrato alimentado, apesar de não se apresentar uma ilustração gráfica deste facto. À semelhança de Rosen et al. (2006), que verificaram que a instabilidade das suas simulações aumentou com o aumento de carga, este comportamento indica um evidente problema numérico relacionado com o algoritmo de resolução iterativa do sistema.

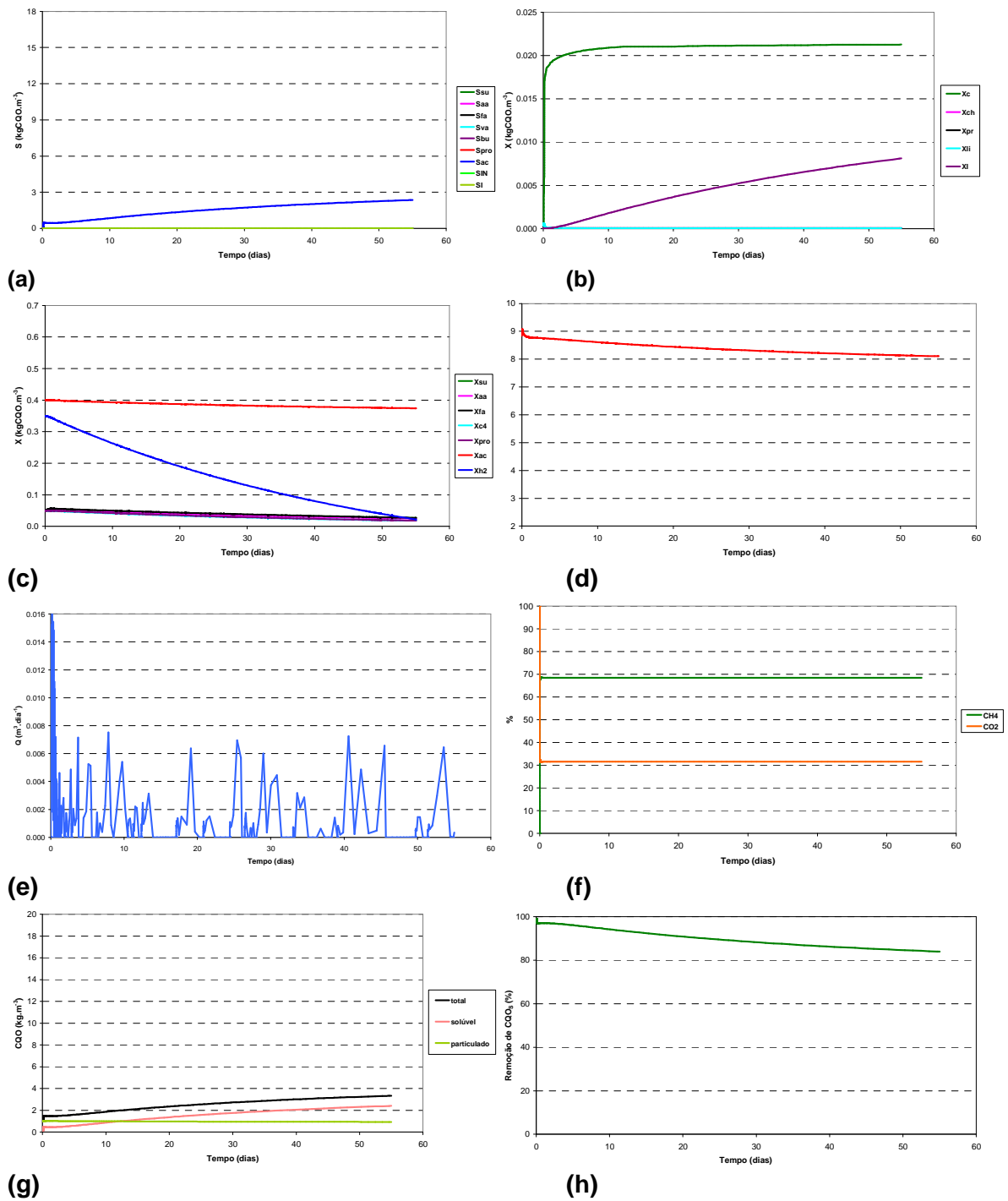


Figura 15: Estados dinâmicos do modelo na simulação do cenário A em Matlab/Simulink®: (a) componentes solúveis; (b) componentes particulados; (c) biomassa; (d) pH; (e) caudal de biogás; (f) composição relativa do biogás; (g) CQO; (h) remoção de CQO_S.

Na prática, a inibição microbiana parcialmente prevista nesta simulação poderá ter origem em várias fontes relacionadas com o equilíbrio iónico. Por um lado, o elevado pH resultante da simulação (Figura 15d) poderia provocar inibição, de acordo com as

especificações bioquímicas do modelo ADM1. No entanto, como foi referido anteriormente, foi apenas usada uma função de inibição por pH baixo, não se considerando ocorrer inibição a valores mais elevados. Por outro lado, a acumulação relativamente elevada de acidez volátil (não apresentada, mas similar aos valores de acetato solúvel, dado o valor próximo da unidade da constante ácido-base deste composto) não corresponde à tendência do pH observada. Esta última variável mostra até um comportamento próximo do estado estacionário, situação dificilmente observável em conjunto com acumulação de AOV, desde que a alcalinidade adicionada seja escassa, como acontece nesta simulação ($\text{input_S_IC} = 0,05 \text{ M}$).

Relativamente às substâncias particuladas, esta simulação relaciona o decaimento celular com o aumento da presença de inertes (Figuras 15c e 15b), tal como aconteceu com o Aquasim®, embora a diferentes taxas de mudança. Note-se que, não tendo sido observado estado estacionário na biomassa simulada pelo Matlab/Simulink®, não pode também ser observada uma condição estacionária nos inertes particulados (X_i).

À semelhança da simulação produzida em Aquasim®, a remoção de CQO_s afigura-se bastante notável (Figura 15h), dada a abundância de um substrato simples como o ácido acético. No entanto, esta variável decresce até cerca de 85% de eficiência de remoção de matéria orgânica solúvel.

Os problemas de valor inicial para o método de resolução numérica do sistema afiguram-se mais difíceis de solucionar, uma vez que, ao contrário do Aquasim®, a variação de pequenos valores nas condições iniciais de integração produzem elevada variabilidade nos resultados. Em alguns casos, o método numérico diverge e a simulação é automaticamente interrompida. Verificou-se ainda que, nos momentos iniciais da simulação (primeiros 6 dias), o passo de integração é infimamente reduzido, dando origem a enormes períodos de tempo consumido na simulação, em alguns casos até várias horas. Em termos gerais, o desempenho do modelo implementado em Matlab/Simulink® apresenta-se menos expedito do que no caso implementado em Aquasim®.

Foram testados outros algoritmos numéricos - métodos de Runge-Kutta e Dormand-Prince. No primeiro caso, por se tratar de um método que, na forma como se encontra implementado no Matlab®, adopta um passo de integração fixo, não foi atingida uma solução real para o sistema dinâmico. No segundo caso, a simulação foi interrompida pelo facto da variável pH atingir valores fora da sua gama real (0 a 14), independentemente das condições iniciais de integração mais estreitamente relacionadas

com esta variável. Uma solução para a optimização do funcionamento do modelo implementado em Matlab/Simulink® poderá passar pela reformulação do equilíbrio de cargas, abandonando o pressuposto de equilíbrio químico e alocando as variáveis relativas a iões em equações diferenciais, passando o modelo a funcionar como um sistema estritamente diferencial. Esta hipótese não foi testada no âmbito deste trabalho e poderá ser alvo de investigação futura.

Os trabalhos de Queen (2006) demonstraram que a simulação de um sistema anaeróbio em Matlab/Simulink®, utilizando uma equação algébrica para o equilíbrio de cargas, só se torna viável mediante a fixação de um valor para o pH. Esta simplificação pode considerar-se realista, considerando que, na actualidade, o controlo de pH é feito de forma automática em muitas estações de tratamento anaeróbio. Utilizando o método numérico de Newton-Raphson para a resolução da equação algébrica, este autor desenvolveu um simulador do regime estacionário para reactores anaeróbios, partindo do pressuposto do pH constante ao longo da operação. Esta ferramenta veio a revelar-se extremamente útil na estimativa de condições iniciais para as simulações em Matlab/Simulink®, no caso de se restringir o pH a um intervalo estreito. Todavia, em algumas das variáveis de estado continuaram a não ser observadas tendências estacionárias.

O mesmo problema foi encontrado por Rosen et al. (2006), onde é exaustivamente abordada a rigidez inerente ao modelo ADM1. Um sistema é denominado rígido quando o intervalo de variação das suas constantes temporais é largo, o que significa que algumas das variáveis de estado variam rapidamente, enquanto que outras mudam muito lentamente. O modelo ADM1 é um sistema muito rígido, apresentando variações de estado desde fracções de segundo a meses (Rosen et al., 2006). Estes autores concluem ainda que os algoritmos de resolução de sistemas rígidos providenciados pelo Matlab/Simulink® (“stiff solvers”) não podem ser utilizados indiscriminadamente para obtenção de soluções universais para o ADM1. Além da reformulação do modelo implementando um estado algébrico para o cálculo do pH, sugerido por Batstone et al. (2002), é imperativo associar também uma equação algébrica implícita ao hidrogénio (S_{H_2}) para obtenção de resultados satisfatórios.

Pelos motivos apresentados, e por comparação com o desempenho da implementação alternativa em Aquasim®, a condição dinâmica e os trabalhos subsequentes foram apenas estudados nesta última aplicação informática. A decisão foi

tomada ainda tendo em conta a previsão e a verificação experimental de tempos inkomportavelmente gastos na simulação de condições não-estacionárias.

5.2. Verificação em condições dinâmicas

Nesta etapa, definiu-se o cenário C como a simulação do reactor experimental SC1, contendo apenas condensado na alimentação. Neste cenário, assumiu-se que a alimentação do reactor simulado era unicamente constituída por acetato solúvel, não contendo quaisquer teores de inertes solúveis ou particulados, ou quaisquer outros químicos residuais. Por este motivo, e para cumprir o requisito de o modelo necessitar da discriminação da alimentação em várias fracções, assumiu-se que toda a CQO alimentada se encontra na forma de acetato solúvel (S_{ac}).

Nas entradas do modelo, contabiliza-se ainda uma fracção de carbono inorgânico, utilizado quer como agente neutralizador na preparação da alimentação, quer como alcalinidade suplementar adicionada para fazer face à acumulação de acidez volátil. Uma vez que não se conhece com exactidão a alcalinidade adicionada experimentalmente, implementou-se o carbono inorgânico de entrada (input_S_IC) como uma variável dinâmica, em vez de uma constante. Assim, tomou-se $0,3 \text{ mol IC.L}^{-1}$ para a carga inicial, valor que foi sendo incrementado proporcionalmente ao aumento de carga aplicada.

Na Tabela 27 apresentam-se as variáveis de entrada utilizadas na simulação do reactor experimental. Os parâmetros utilizados nesta tarefa são igualmente resultantes da pesquisa bibliográfica efectuada e foram discriminados anteriormente.

Tabela 27: Condições de arranque para a simulação do reactor SC1 (cenário C).

	Parâmetro/variável	Cenário C
	Volume útil do reactor (m^3)	0,005
	Volume da fase gasosa (m^3)	0,0015
	Intervalo de simulação (dias)	55
	Passo de integração (dias)	Variável
ALIMENTAÇÃO	Caudal ($\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$)	[Q na Tabela 24]
	Carga orgânica aplicada ($\text{kgCQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$)	[Carga orgânica na Tabela 24]
	Acetato (kgCQO.m^{-3})	[Condensado na Tabela 24]
	Inertes solúveis (kgCQO.m^{-3})	0
	Inertes particulados (kgCQO.m^{-3})	0
	Complexos particulados (kgCQO.m^{-3})	0
	Carbono inorgânico (mol.L^{-1})	Variável

Na Figura 16 é apresentada a evolução experimental da CQO_s à saída do reactor SC1, assim como a respectiva simulação efectuada. Pode verificar-se que, nas cargas

mais baixas (abaixo de $0,30 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$), o comportamento do modelo se aproxima razoavelmente bem dos valores experimentais de CQO_s . Acima deste valor, e até à carga $1,69 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, o modelo tende a subestimar a CQO_s encontrada à saída do reactor. Nas cargas mais elevadas, o modelo faz previsões ligeiramente acima dos valores reais. É também notório o facto de, apesar de cada carga ser aplicada em condições de regime hidráulico permanente, o modelo não conseguir atingir patamares para cada uma delas, sugerindo que não é possível atingir estados estacionários nos tempos de operação escolhidos para cada carga, em termos de remoção de matéria orgânica.

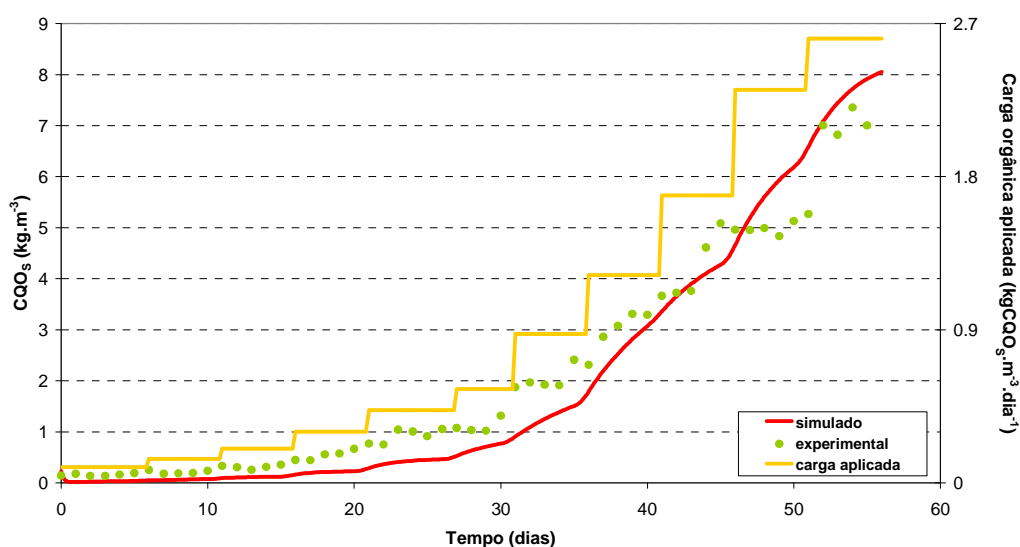


Figura 16: Evolução temporal da CQO_s experimental (SC1) e simulada (cenário C).

Na Figura 17 é apresentada a evolução temporal da produção de metano. Atendendo aos valores experimentais, verifica-se que, nas cargas mais baixas (inferiores a $0,87 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$), a produção de metano é bastante estacionária, podendo observar-se a existência de patamares nestas cargas. A partir deste valor, a produção metanogénica em cada carga ensaiada revela-se em estado transiente, seguindo a tendência de atingir máximos no primeiro dia correspondente a cada aumento de carga, para depois decair. Na carga máxima ensaiada, a produção de metano sofre uma queda brusca de cerca de 75%, sugerindo uma vez mais inibição das espécies metanogénicas pelo substrato a valores elevados de carga aplicada, como foi reportado por Silva et al. (2007).

A simulação efectuada para este reactor prediz claramente a existência de patamares de produção de metano. No entanto, a tendência simulada desvia-se bastante da experimental, logo a partir da carga 0,20 kgCQO₅.m⁻³.dia⁻¹. Na carga mais elevada, o modelo não traduz a inibição metanogénica observada experimentalmente.

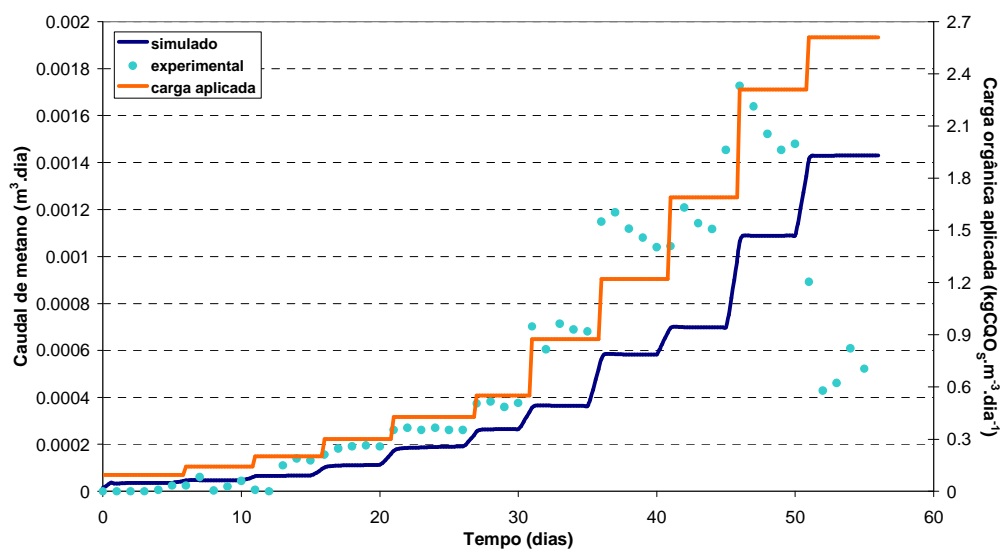


Figura 17: Evolução temporal da produção de metano experimental (SC1) e simulada (cenário C).

Na Figura 18 encontra-se representada a percentagem de metano analisada no biogás produzido, assim como o resultado da sua simulação.

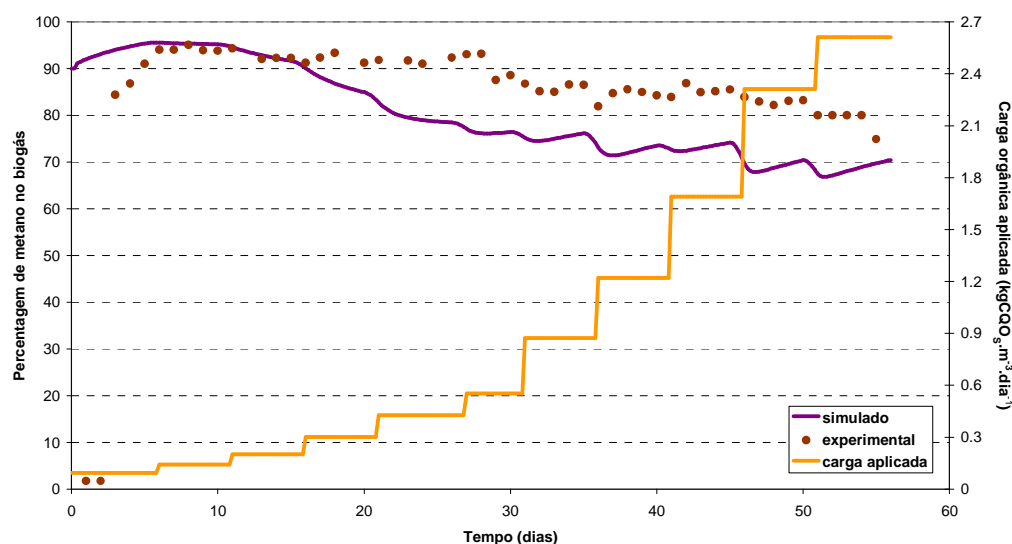


Figura 18: Evolução temporal da percentagem de metano no biogás, experimental (SC1) e simulada (cenário C).

Da análise da Figura 18, verifica-se que o teor metanogénico do biogás produzido durante o ensaio SC1 é bastante elevado. Como é evidente, a abundância de ácido acético no CL potencia a fase metanogénica. Nas cargas mais elevadas, este teor em metano tende a decrescer ligeiramente, indiciando sensibilidade das espécies metanogénicas ao próprio substrato em concentrações mais elevadas.

O comportamento da simulação prevê este decréscimo da actividade metanogénica, apesar de a subestimar significativamente em relação aos valores experimentais. Esta predição subestimada do conteúdo metanogénico está bem correlacionada com o volume de metano simulado (Figura 17), que demonstra estimativas abaixo dos valores experimentais, proporcionalmente aos incrementos de carga orgânica. Nas cargas mais baixas, a simulação da composição em metano do biogás confirma o óptimo desempenho metanogénico, apesar de apenas coincidir com os valores experimentais nas cargas 0,14 e 0,20 kgCQO_s.m⁻³.dia⁻¹.

A Figura 19 representa a evolução do pH durante o ensaio SC1, assim como o resultado da sua simulação numérica. Pode verificar-se que os resultados experimentais indicam alguma variabilidade, devido ao facto de se adicionar alcalinidade de forma indirecta e inconstante, aquando da neutralização da alimentação fresca com NaOH e NaHCO₃. Com o aumento de carga e, consequentemente, de volume de CL, houve necessidade crescente de aumentar a adição de alcalinidade, o que explica a tendência crescente do pH ao longo do ensaio, sobretudo no início de uma nova carga alimentada. Apesar disto, o pH manteve-se sempre dentro de uma gama razoável, não se considerando que provocou inibição de forma significativa.

No entanto, o modelo parece não responder correctamente à adição dinâmica de alcalinidade, uma vez que o pH simulado apresenta uma tendência crescente. Os elevados valores patentes na última carga indicam uma deficiência na conjugação do efeito-tampão providenciado pela alcalinidade adicionada com a acidez volátil observada na mesma carga, como ilustra a Figura 20.

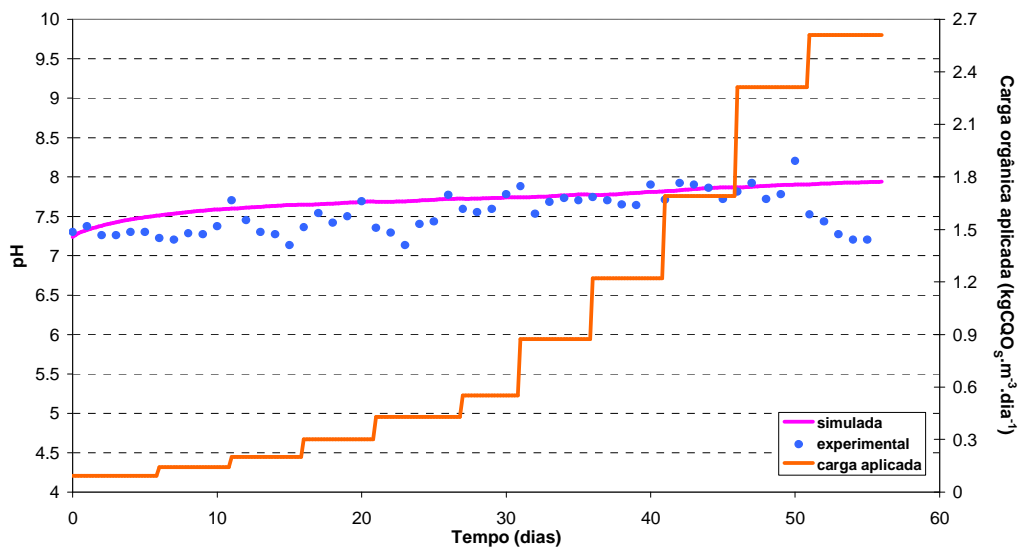


Figura 19: Evolução temporal do pH, experimental (SC1) e simulada (cenário C).

Uma vez que a neutralização do efluente utilizado foi feita em vários momentos e com diferentes soluções concentradas de NaOH e NaHCO_3 , assumiu-se que esta operação forneceu alcalinidade suficiente ao ensaio biológico. Por este motivo, apenas foi controlada a alcalinidade total em cada amostragem, e não na alimentação, pelo que não foi possível conhecer com exactidão o equilíbrio do carbono inorgânico no reactor experimental. Em consequência, e por não se conhecer a quantidade exacta de carbonato alimentado, não se considerou a simulação da alcalinidade. Em termos matemáticos, o pH está intimamente relacionado com o estado carbono inorgânico alimentado (input_S_IC), e o resultado da sua simulação fornece uma medida tão correcta quanto a exactidão da estimativa de carbono inorgânico alimentado, descrita anteriormente.

Na Figura 20 apresenta-se a evolução das espécies de ácidos voláteis encontrados durante o ensaio laboratorial, assim como a respectiva simulação no cenário C.

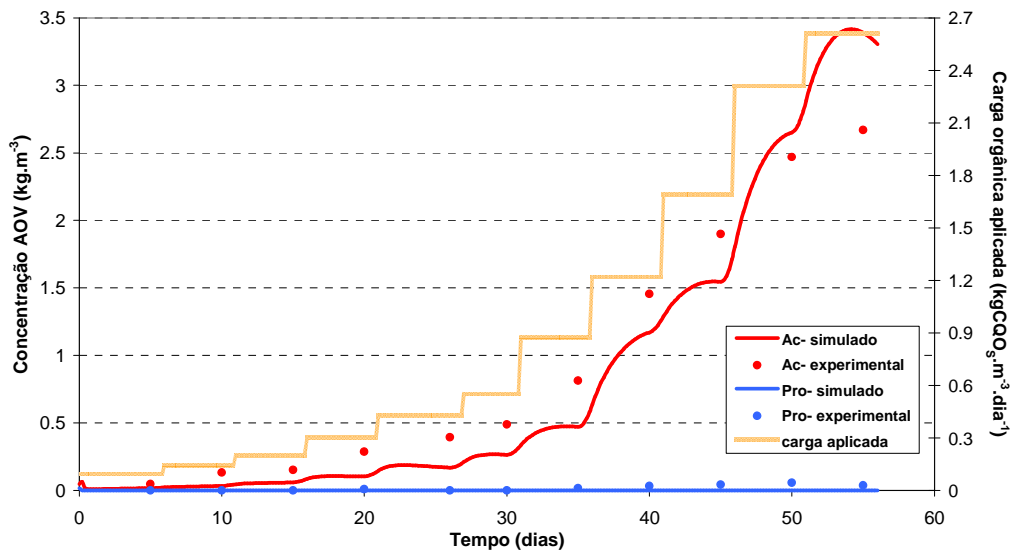


Figura 20: Evolução temporal dos AOV, experimental (SC1) e simulada (cenário C).

Durante o ensaio, pode verificar-se que, acima da carga $1,69 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, foi excedida a concentração de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido acético, bibliograficamente indicada como limiar de inibição. A predominância do ácido acético é devida à elevada concentração desta espécie no condensado a tratar, como se pode verificar na Figura 21. Na mesma figura pode ainda verificar-se a presença vestigial de ácido propiônico. Dado que os resultados experimentais não evidenciam uma ocorrência significativa desta espécie no interior do reactor, o refinamento da sua simulação não foi considerado.

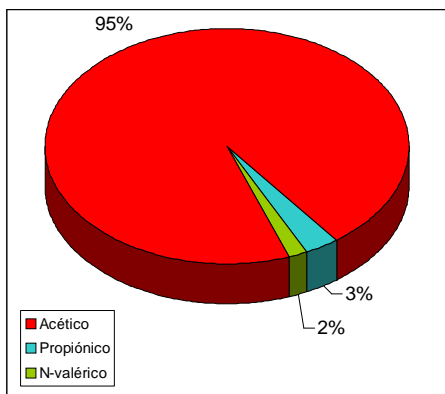


Figura 21: Composição relativa do condensado (CL) em ácidos orgânicos voláteis.

Observa-se ainda que a simulação efectuada se ajusta razoavelmente bem aos valores experimentais, predizendo a transposição do limite de $2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ após a carga $1,69 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. O modelo indica ainda que, até à carga $0,87 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, há uma tendência estacionária da acumulação de ácido acético durante a operação numa mesma carga. A partir deste valor a acumulação aumenta quase exponencialmente, mesmo mantendo-se a carga aplicada. Contudo, a diminuição súbita na

última carga não sugere um comportamento realista, dado que um eventual excesso de substrato dificilmente iria beneficiar a remoção de acidez volátil, sobretudo quando o pH experimental mostra uma ligeira tendência a decrescer (Figura 19).

Na Figura 22 representa-se a simulação das sete espécies microbiológicas consideradas no desenvolvimento do modelo, para o cenário C. Dado que o método utilizado na análise experimental de sólidos não permite discernir qualitativamente as espécies biológicas observadas, não são apresentados valores experimentais. No entanto, e uma vez que se considerou uma concentração de 7 kgSSV.m^{-3} no interior do reactor, e tomando a relação $1,4 \text{ kgCQO.kgSSV}^{-1}$ assumida por Parker (2005) nos seus trabalhos de modelização, adoptou-se uma estimativa inicial de concentração de $9,8 \text{ kgCQO.m}^{-3}$, a repartir pelos sete grupos biológicos. A desproporção entre as concentrações das várias espécies, na aproximação inicial, procura reflectir a adaptação das lamas anaeróbias ao substrato estudado, traduzida por maior concentração de microrganismos metanogénicos, em particular acetoclásticos (X_{ac}).

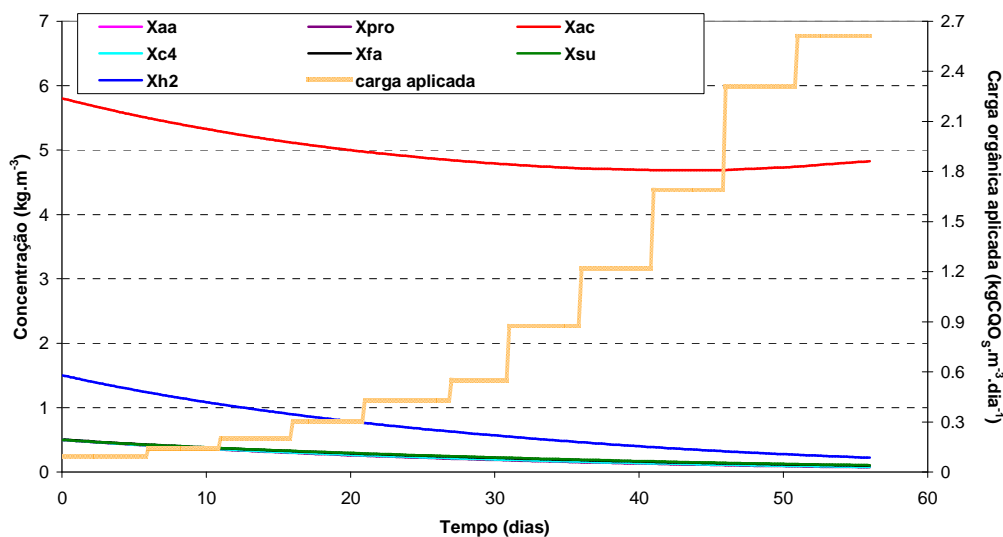


Figura 22: Evolução temporal simulada dos microrganismos para o cenário C.

Como seria de esperar, observa-se um decaimento da biomassa que não metaboliza directamente o acetato, ao contrário das espécies metanogénicas acetoclásticas (X_{ac}). No caso das últimas, ocorre um decaimento até cargas próximas de $2 \text{ kgCQO}_S.\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ que poderá encontrar explicação nas limitações de substrato.

Verifica-se ainda que a simulação dos estados biológicos para o cenário C não respondeu aos patamares de carga ensaiados, não se vislumbrando uma tendência estacionária explícita, nem para cada carga aplicada, nem globalmente.

Face à simulação apresentada para o cenário C, verificou-se o desempenho razoável do modelo em comparação com os valores experimentais do ensaio SC1

resultantes de algumas das variáveis de maior relevo do ensaio laboratorial, em particular a eficiência de remoção de matéria orgânica e a acumulação de AOV. Para as restantes variáveis analisadas, o comportamento do modelo apresenta-se medíocre, necessitando de uma intervenção ao nível do refinamento de alguns dos parâmetros mais directamente relacionados com as variáveis mais mal ajustadas. Esta tarefa será precedida de uma análise de sensibilidade com o objectivo de identificar qualitativamente os parâmetros mais sensíveis, os quais serão objecto de estimação.

5.3. Ajuste e calibração do modelo

5.3.1. Análise de sensibilidade

Uma das maiores críticas feitas aos modelos estruturados é que, devido à sua complexidade, o elevado número de parâmetros envolvidos pode confundir e impossibilitar qualquer tipo de análise, além de dificultar a tarefa de estimação de parâmetros, necessária para a optimização do processo matemático. A estratégia que melhor permite ultrapassar estas dificuldades recorre à análise de sensibilidade para identificar os parâmetros mais relevantes no comportamento do modelo e na optimização do mesmo, permitindo assim a sua correcta calibração (Flor, 2006).

A análise de sensibilidade irá permitir salientar as importâncias relativas de cada um dos parâmetros da digestão anaeróbia no comportamento do modelo, e desta forma deduzir algumas conclusões e estratégias de optimização do seu funcionamento.

Os resultados da análise de sensibilidade são apresentados tendo em conta a divisão de parâmetros em três classes, sugerida pelos autores do ADM1 – alta, média e baixa sensibilidade (Batstone et al., 2002). O agrupamento qualitativo dos parâmetros foi feito atendendo à ordem de grandeza que os valores médios das suas funções de sensibilidade tomam. Este procedimento permite visualizar com mais detalhe a influência dos parâmetros ao longo da execução do modelo, esperando-se obter diferentes graus de sensibilidade com os aumentos de carga orgânica. Foram testadas todas as constantes do modelo relativamente às variáveis mais relevantes.

A sensibilidade da CQO_s remanescente, variável que exprime indirectamente a eficiência do tratamento biológico, é apresentada na Tabela 28 e na Figura 23. Pode verificar-se que os parâmetros que mais influenciam antagonicamente a CQO_s à saída do reactor são a taxa máxima de degradação de acetato (km_{ac}) e o factor de conversão de acetato em material celular (Y_{ac}), significando que o aumento destes parâmetros produz

uma diminuição da CQO_s no efluente tratado, e um consequente aumento da eficiência de tratamento. No entanto, a similaridade entre as curvas de sensibilidade dos dois parâmetros poderá comprometer a sua correcta identificação e estimação (Reichert, 1998).

O caudal da alimentação ($input_Qin_dyn$) e a constante de semi-saturação da degradação de acetato (Ks_ac) produzem um efeito sinérgico na CQO_s remanescente, significando que um aumento dos seus valores faz diminuir a eficiência do tratamento, sobretudo nas cargas mais elevadas. Como é evidente, o caudal de alimentação é uma variável física que não pode ser ajustada, dado que esta define o próprio contexto simulado. Quanto ao parâmetro Ks_ac , este poderá ser ajustado com sucesso, pela razão de a sua função de sensibilidade tomar valores mais elevados do que os demais, significando menor incerteza na sua estimação (Reichert, 1998).

Verifica-se ainda que os parâmetros de média e baixa sensibilidade não produzem efeitos significativos na CQO_s à saída do reactor, com excepção do instante inicial do período de tempo considerado na simulação. Tal facto deve-se muito provavelmente a um estado transiente muito pronunciado. Durante todo o intervalo de simulação, estes parâmetros apenas podem introduzir alterações à variável em situações pontuais, nomeadamente nas mudanças de carga orgânica.

Tabela 28: Resultados da análise de sensibilidade da CQO_S remanescente efectuada ao modelo do reactor SC1.

Rank	Parâmetro	Valor médio absoluto da função de sensibilidade (kgCQO.m ⁻³)	Classe
1	km_ac	8,01E-02	alta
2	Y_ac	7,05E-02	
3	input_Qin_dyn	6,66E-02	
4	Ks_ac	5,52E-02	
5	input_S_IN_in	2,84E-02	
6	kdec_xac	2,14E-02	
7	input_S_IC_in	1,46E-02	
8	input_S_ac_in	1,33E-02	
9	km_fa	5,39E-04	média
10	f_fa_li	3,58E-04	
11	f_ac_aa	3,28E-04	
12	f_XI_xc	2,17E-04	
13	f_bu_aa	1,85E-04	
14	Ks_IN	1,76E-04	
15	kdis	1,73E-04	
16	Y_fa	1,63E-04	
17	f_va_aa	1,47E-04	
18	Ks_fa	1,39E-04	
19	f_SI_xc	1,08E-04	
20	kdec_xfa	1,04E-04	
21	khyd_li	1,03E-04	
22	kdec_xsu	1,03E-04	
23	kdec_xaa	1,02E-04	
24	kdec_xh2	1,02E-04	
25	kdec_xc4	1,01E-04	
26	kdec_xpro	1,01E-04	
27	Ks_c4	9,65E-05	baixa
28	km_aa	8,21E-05	
29	km_c4	8,09E-05	
30	khyd_pr	6,74E-05	
31	km_h2	6,54E-05	
32	km_su	6,21E-05	
33	khyd_ch	6,01E-05	
34	Y_c4	4,70E-05	
35	Y_su	4,67E-05	
36	km_pro	4,48E-05	
37	Ks_su	4,10E-05	
38	Ks_h2	3,90E-05	
39	f_pr_xc	3,62E-05	
40	Ks_pro	3,55E-05	
41	Y_aa	3,26E-05	
42	f_pro_aa	3,23E-05	
43	f_h2_aa	2,62E-05	
44	Y_pro	2,34E-05	
45	f_ch_xc	2,01E-05	
46	Y_h2	1,97E-05	
47	Ks_aa	9,48E-06	

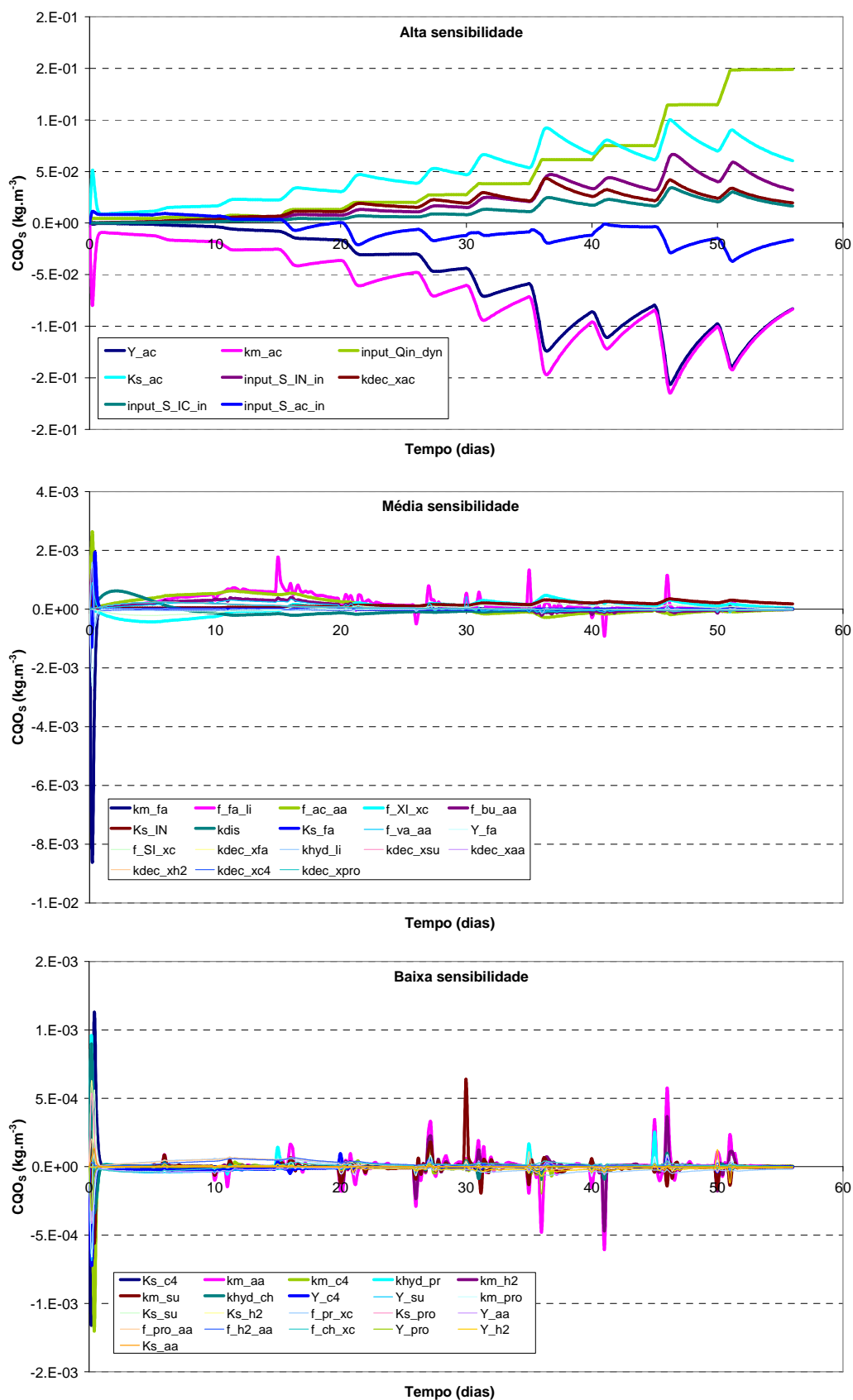


Figura 23: Gráficos de sensibilidade da CQO_s remanescente a diversos parâmetros do modelo.

Na Tabela 29 e na Figura 24 encontram-se representados os resultados da análise de sensibilidade efectuada à produção de metano durante a simulação dinâmica. De uma forma geral, pode verificar-se que esta variável é menos sensível do que a CQO_s analisada anteriormente.

Verifica-se uma vez mais que a produção de metano é fortemente afectada pela carga orgânica da alimentação (input_Sac_in), sobretudo nos primeiros trinta dias de operação, nas cargas mais baixas. Esta forte influência indica que este parâmetro é directamente identificável das medições experimentais da concentração de substrato. Para as cargas mais elevadas, a sua influência diminui significativamente, devido à diminuição do tempo de retenção hidráulico (TRH). Este resultado está de acordo com o estudo de Cecchi et al. (1991), onde se conclui que a carga orgânica é o parâmetro que mais influencia a produção de metano. Adicionalmente, Garcia (2003) conclui que o TRH, quando correlacionado com a carga orgânica aplicada, é um parâmetro com influência importante na produção de metano.

Para os parâmetros que traduzem média e baixa sensibilidade na produção de metano, a sua influência é, em geral, tanto maior quanto menor for a carga aplicada ao reactor, com excepção da taxa máxima de degradação de acetato (km_ac) e do factor de conversão de acetato em biomassa (Y_ac), cujas funções de sensibilidade, durante as mudanças para cargas mais elevadas, tomam valores de ponta. No entanto, a similaridade das suas curvas pode dificultar o processo de estimação de parâmetros (Reichert, 1998).

Tabela 29: Resultados da análise de sensibilidade da produção de metano efectuada ao modelo do reactor SC1.

Rank	Parâmetro	Valor médio absoluto da função de sensibilidade ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$)	Classe
1	input_S_ac_in	4,40E-02	alta
2	f_fa_li	1,61E-02	
3	f_ac_aa	1,06E-02	
4	input_S_IN_in	1,02E-02	
5	f_XI_xc	9,74E-03	média
6	Y_ac	8,91E-03	
7	input_Qin_dyn	7,73E-03	
8	km_ac	7,46E-03	
9	f_bu_aa	6,83E-03	
10	f_va_aa	6,02E-03	
11	input_S_IC_in	5,61E-03	
12	f_SI_xc	4,87E-03	
13	Ks_ac	4,83E-03	
14	kdec_xac	3,05E-03	
15	kdis	2,88E-03	
16	kdec_xfa	1,69E-03	
17	kdec_xh2	1,67E-03	
18	kdec_xaa	1,66E-03	
19	kdec_xc4	1,66E-03	
20	kdec_xpro	1,65E-03	
21	kdec_xsu	1,65E-03	
22	f_h2_aa	1,59E-03	
23	f_ch_xc	1,45E-03	
24	f_pro_aa	1,34E-03	
25	Y_fa	1,18E-03	
26	f_pr_xc	1,08E-03	
27	Y_su	6,03E-04	baixa
28	Y_aa	4,57E-04	
29	Y_h2	3,87E-04	
30	km_fa	3,83E-04	
31	km_aa	2,60E-04	
32	Y_c4	2,21E-04	
33	km_su	1,93E-04	
34	km_c4	1,32E-04	
35	Ks_fa	1,26E-04	
36	khyd_ch	1,15E-04	
37	Ks_su	1,15E-04	
38	Y_pro	1,14E-04	
39	km_h2	9,71E-05	
40	Ks_c4	8,07E-05	
41	khyd_pr	6,08E-05	
42	khyd_li	5,87E-05	
43	km_pro	4,18E-05	
44	Ks_pro	3,04E-05	
45	Ks_h2	2,40E-05	
46	Ks_IN	1,77E-05	
47	Ks_aa	1,38E-05	

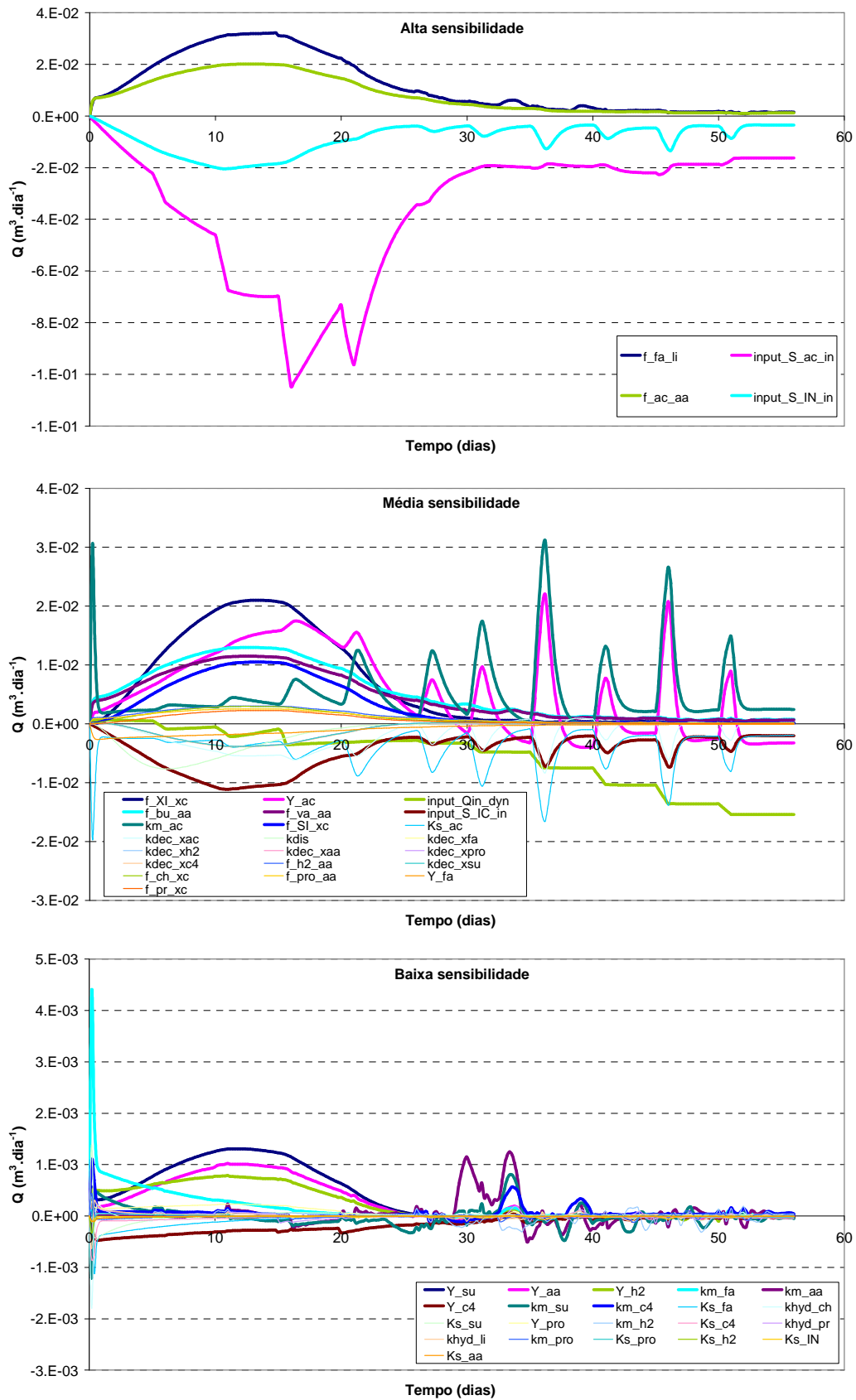


Figura 24: Gráficos de sensibilidade da produção de metano a diversos parâmetros do modelo.

A Tabela 30 e a Figura 25 mostram os resultados da análise de sensibilidade da concentração de H^+ face aos diversos parâmetros do modelo. Repare-se que, sendo o pH uma variável de estado secundária, a sua análise de sensibilidade só será possível de forma indirecta. Sendo esta variável inversamente proporcional à concentração do ião hidrogénio, a leitura dos gráficos apresentados na Figura 25 deve ser feita de forma simétrica, de modo a permitir uma correcta interpretação do efeito dos parâmetros analisados no pH.

Uma vez mais, verifica-se a grande influência dos parâmetros utilizados como entradas no modelo, correspondentes à alimentação do reactor experimental. Neste caso, o pH sofre um efeito antagónico com perturbações positivas do caudal alimentado (`input_Qin_dyn`) e da carga orgânica alimentada (`input_Sac_in`). A análise mostra ainda alguma sensibilidade do pH ao carbono inorgânico adicionado (`input_S_IC_in`), sendo esta mais notória com o aumento das cargas aplicadas. É evidente que uma maior adição de carbono sob a forma de alcalinidade irá providenciar maior capacidade de tampão à acidificação do reactor, e o efeito sinérgico provocado pelo carbono adicionado no pH ilustra este facto.

Na gama de média sensibilidade, é a taxa máxima de degradação de acetato (`km_ac`) que mais se destaca quanto à influência exercida sobre o pH do sistema. Esta influência é mais pronunciada nas mudanças de carga, quando o estado transiente é efectivo.

Tabela 30: Resultados da análise de sensibilidade da concentração de H^+ efectuada ao modelo do reactor SC1.

Rank	Parâmetro	Valor médio absoluto da função de sensibilidade (M)	Classe
1	input_Qin_dyn	1.18E-07	alta
2	input_S_ac_in	3.14E-08	
3	input_S_IC_in	1.42E-08	
4	km_ac	1.45E-09	
5	input_S_IN_in	1.39E-09	média
6	f_fa_li	1.14E-09	
7	Ks_ac	9.87E-10	
8	Y_ac	7.95E-10	
9	f_ac_aa	7.43E-10	
10	f_XI_xc	6.59E-10	
11	f_bu_aa	4.76E-10	
12	f_va_aa	4.19E-10	
13	f_SI_xc	3.29E-10	
14	kdec_xac	2.04E-10	
15	kdis	2.01E-10	
16	kdec_xfa	1.21E-10	
17	kdec_xsu	1.20E-10	
18	kdec_xh2	1.18E-10	
19	kdec_xaa	1.18E-10	
20	kdec_xc4	1.15E-10	
21	kdec_xpro	1.15E-10	
22	f_h2_aa	1.12E-10	
23	Y_fa	1.06E-10	baixa
24	f_ch_xc	9.56E-11	
25	f_pro_aa	9.34E-11	
26	f_pr_xc	6.79E-11	
27	Y_su	3.88E-11	
28	km_fa	3.67E-11	
29	Y_aa	2.91E-11	
30	Y_c4	2.41E-11	
31	Y_h2	2.26E-11	
32	km_aa	1.79E-11	
33	km_su	1.39E-11	
34	km_c4	1.17E-11	
35	Ks_fa	1.07E-11	
36	khyd_ch	9.86E-12	
37	Ks_su	9.24E-12	
38	Ks_c4	8.48E-12	
39	km_h2	7.23E-12	
40	Y_pro	6.74E-12	
41	khyd_li	5.71E-12	
42	khyd_pr	5.20E-12	
43	km_pro	4.06E-12	
44	Ks_pro	3.62E-12	
45	Ks_IN	3.26E-12	
46	Ks_h2	2.40E-12	
47	Ks_aa	2.24E-12	

Em termos gerais, a análise de sensibilidade efectuada a três das variáveis mais notórias do modelo permite identificar os parâmetros que mais se destacam pela sua influência no comportamento do sistema dinâmico. Note-se que, para além dos parâmetros de entrada inerentes à operação (*inputs*), são os parâmetros directamente relacionados com a degradação do acetato que mais se mostraram preponderantes na resposta dinâmica do modelo. Estes parâmetros, designadamente a taxa máxima de degradação de acetato (km_{ac}), o factor de conversão de acetato em biomassa (Y_{ac}) e a constante de semi-saturação da degradação de acetato (Ks_{ac}), estão directamente relacionados com a cinética daquele substrato, e justificam vivamente uma estimação adequada.

No caso da produção de metano, faz-se ainda referência à importância relativamente elevada de coeficientes estequiométricos como a taxa de formação de ácidos gordos a partir de lípidos ($f_{fa_{li}}$) e a taxa de formação de acetato a partir de aminoácidos ($f_{ac_{aa}}$). Este facto poderá estar relacionado com o decaimento de material celular que, como foi referido anteriormente, entra novamente no ciclo anaeróbio como complexos particulados e biomassa inactiva (X_c). Consequentemente, este fluxo encontra-se sujeito a hidrólise e consequente conversão em substrato metanogénico.

No trabalho de Flor (2006), na análise de sensibilidade de um modelo igualmente construído com base no ADM1, conclui-se que km_{ac} é o parâmetro que mais influencia a resposta modelada, seguindo-se a constante de desintegração (k_{dis}), uma vez que o desenvolvimento matemático produzido por este autor foi orientado no sentido da degradação anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos. No presente estudo, a constante de desintegração não produz efeitos significativos, devido ao facto de o substrato já se encontrar solubilizado.

Jeong et al. (2005) concluíram que a sensibilidade de cada um dos componentes do seu modelo são amplamente dependentes do número de processos relacionados com cada qual. Nesta abordagem, o acetato, por estar relacionado com a maioria dos processos reactivos, é altamente sensível à maioria dos parâmetros. Por outro lado, estes autores concluíram ainda que a produção de metano, por apresentar um mecanismo interligado com todos os outros, é sensível a todos os parâmetros incorporados.

5.3.2. Estimação de parâmetros

O modelo desenvolvido foi inicialmente simulado usando os valores bibliográficos para todos os parâmetros. Embora o resultado inicial da simulação acompanhe relativamente bem as variações dos valores experimentais, verificou-se alguma falta de adequação do modelo aos dados experimentais, pelo que se recorreu ao ajuste paramétrico, após a identificação dos parâmetros mais pertinentes.

Para ajustar estes parâmetros, foram usadas quatro variáveis experimentais obtidas nas amostragens feitas ao longo do ensaio SC1. Esta tarefa baseou-se ainda nos resultados da análise de sensibilidade, na tentativa de aproximar os resultados da simulação para a CQO_s , a produção de metano, o pH e os AOV aos valores experimentais.

Tendo em conta que os parâmetros que, de um modo geral, mais influenciam a resposta dinâmica, a afinação do modelo foi feita exclusivamente apenas com estes. Desta forma, o esforço computacional pôde ser reduzido, não comprometendo a exactidão do cálculo. Foram ajustados os parâmetros relacionados com a degradação do acetato, uma vez que este é o substrato maioritário da aplicação real em questão. Por conseguinte, foram estimados a taxa máxima de degradação de acetato (k_{m_ac}), o factor de conversão de acetato em biomassa (Y_{ac}) e a constante de semi-saturação da degradação de acetato (K_{s_ac}). A Tabela 31 descreve o processo iterativo utilizado na tarefa de ajuste paramétrico.

Tabela 31: Resultados da estimação de parâmetros.

Resultados da estimação de parâmetros.					
Iteração	Parâmetro	Valor de teste		χ^2	Séries de ajuste
		Inicial	Estimado		
1	km_ac	8	10	49521	CQO _s Metano pH AOV
	Ks_ac	0,15	1,15		
	Y_ac	0,05	0,09		
2	km_ac	10	9,313	49427	
	Ks_ac	1,15	0,08		
	Y_ac	0,09	0,15		
3	km_ac	9,313	10,23	49536	
	Ks_ac	0,08	0,0546		
	Y_ac	0,15	0,036		
4	km_ac	10,23	11,719	49340	
	Ks_ac	0,0546	0,0948		
	Y_ac	0,036	0,052		
5	km_ac	11,719	13,335	49393	
	Ks_ac	0,0948	0,061		
	Y_ac	0,052	0,054		
6	km_ac	13,335	13,335	49258	
	Ks_ac	0,061	0,061		
	Y_ac	0,054	0,054		

Verificou-se anteriormente que a simulação da CQO_s à saída foi subestimada nas cargas mais baixas (Figura 16), relativamente aos valores experimentais do reactor SC1, e sobrestimada nas cargas elevadas. O ajuste de parâmetros relacionados com a actividade microbiana sobre o acetato resultou em melhores aproximações, que podem ser comprovadas pela Figura 26. Com efeito, é no início da operação que o ajuste produz uma maior aproximação aos valores experimentais. No entanto, mantém-se a incapacidade do modelo dar uma resposta ajustada aos patamares estacionários observados, limitando-se a traduzir linearmente a grande quebra da remoção de CQO observada na transição entre a penúltima e a última carga. Este efeito pode ser parcialmente explicado pela elevada sensibilidade com que esta variável responde a pequenas perturbações num número relativamente grande de parâmetros (Figura 23), complicando o seu ajuste.

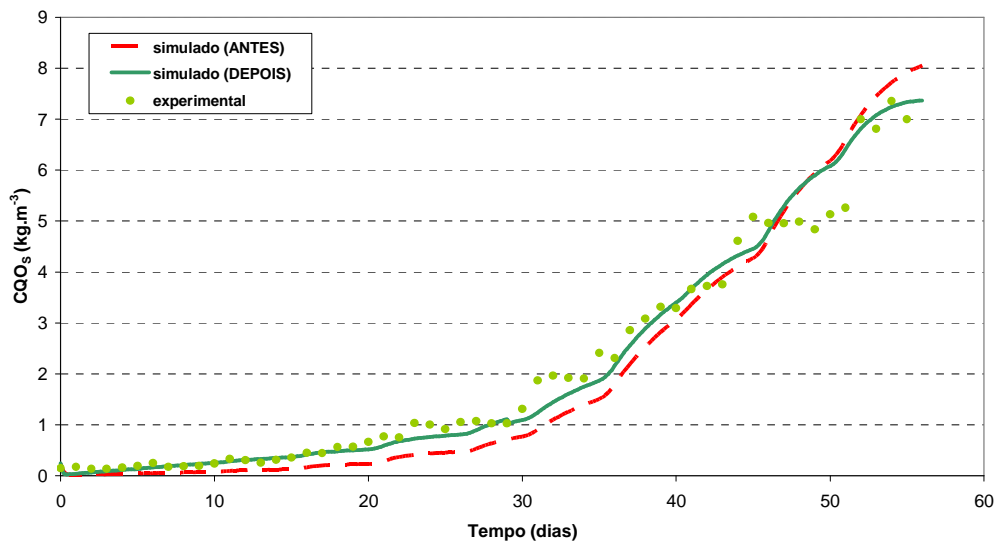


Figura 26: Comparação entre a evolução de CQO_s antes e depois do ajuste paramétrico.

Para melhor visualizar a comparação entre o ensaio laboratorial e as predições do modelo ajustado, a Figura 27 ilustra as percentagens de remoção médias em função da carga orgânica aplicada, obtidas através da média aritmética dos valores no intervalo de cada carga, quer na situação experimental, quer em ambas as situações simuladas (antes e depois do ajuste paramétrico). As barras de erro na figura representam uma unidade de desvio-padrão dos valores experimentais.

Na observação dos valores experimentais, pode verificar-se que o aumento de carga até $0,55 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ não produz efeitos significativos na eficiência de remoção de matéria orgânica, situando-se esta sempre em valores acima de 90%. No entanto, a partir deste valor e até à carga $2,61 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, que foi a carga máxima testada, a percentagem de remoção decresce. Xing et al. (1997) referem que quando se continua a adicionar novos impulsos de carga, antes da recuperação completa do reator, pode esperar-se uma deterioração subsequente no desempenho do processo biológico. Este fenómeno ocorre devido à inibição provocada pelo próprio substrato maioritário (ácido acético), como já foi referido.

Comparando as situações antes e depois do ajuste, verifica-se que o refinamento de alguns parâmetros permitiu diminuir significativamente os desvios em relação à série experimental, exceptuando a carga $2,31 \text{ kgCQO}_s \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, onde o desvio se manteve em cerca de 11%. Com excepção desta carga, o ajuste possibilitou obter-se uma gama de desvios entre 0,1 e 8,2%, contra uma gama entre 2,9 e 17,4%, resultante da simulação antes da estimação de parâmetros. Na maior parte das cargas estudadas, o modelo

ajustado permite obter previsões que se situam dentro intervalo de um desvio-padrão dos valores experimentais.

Em geral, pode observar-se que o modelo sobrestima ligeiramente as eficiências de remoção, com excepção para as cargas mais elevadas (2,31 e 2,61 kgCQO. $\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$), onde o comportamento dos microrganismos se afigura mais danificado, e sem que este facto seja correctamente predito.

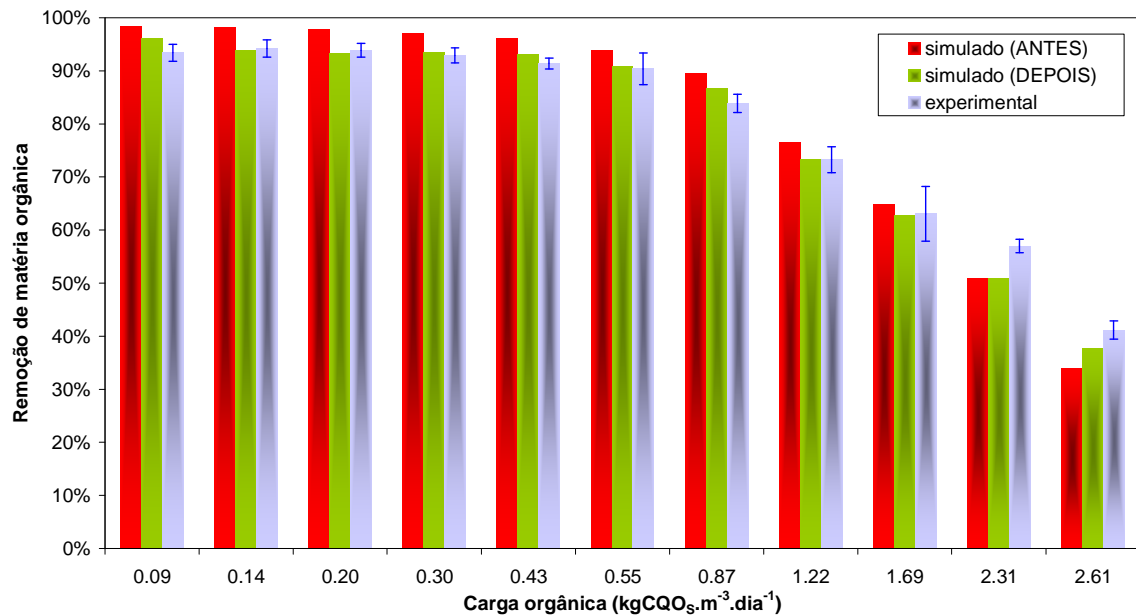


Figura 27: Remoções médias de CQO_s em função da carga aplicada (SC1; cenário C).

Os primeiros resultados da simulação da produção de metano utilizando valores bibliográficos para os parâmetros não devolveram uma resposta totalmente satisfatória relativamente aos dados experimentais (Figura 17). Na Figura 28, o ajuste aos valores experimentais baseado na estimação de parâmetros mostra que a resposta devolvida pelo modelo apenas aproxima melhor algumas das cargas intermédias. O ajuste efectuado mostra que é impossível descrever, em simultâneo, a produção de metano nas cargas mais baixas e nas mais elevadas. Com efeito, o modelo não explica a maior dificuldade em obter produções metanogénicas estacionárias nas cargas mais elevadas, assim como a quebra brusca na carga mais elevada, muito provavelmente devida a uma inibição metanogénica não contemplada na implementação, enquanto se assume uma cinética baseada no modelo de Monod.

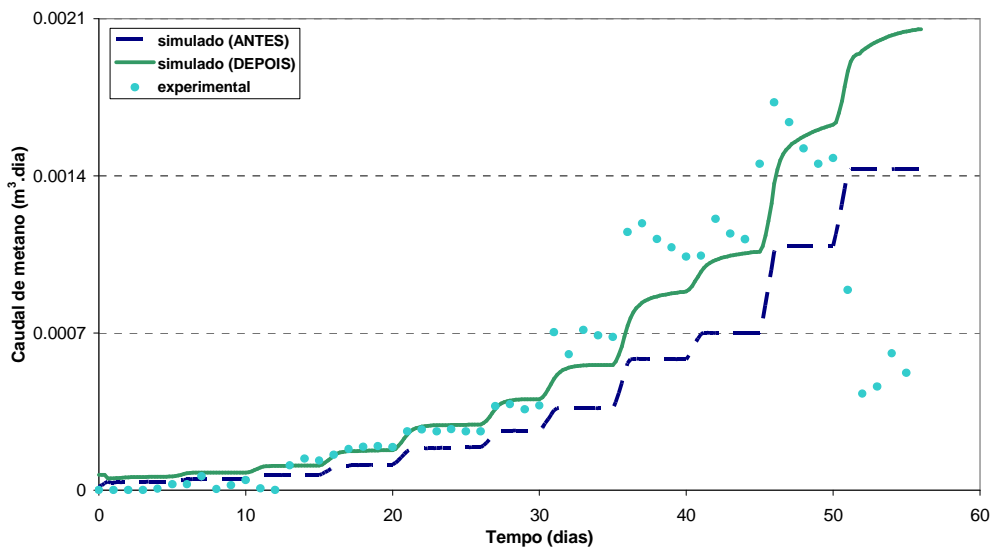


Figura 28: Comparação entre a produção de metano antes e depois do ajuste paramétrico.

Relativamente à simulação do pH, a Figura 29 reitera o facto de o modelo não conseguir responder à oscilação experimental observada. No entanto, a predição modelada desta variável é aparentemente coincidente com a tendência média dos valores experimentais, até cerca de 40 dias de operação, aproximadamente correspondentes ao início da carga $2,31 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. A partir destas cargas, onde poderão ter ocorrido mais desequilíbrios, o pH simulado apresenta uma tendência crescente, não respondendo à inibição presumidamente observada sob estas cargas mais elevadas. Depois da estimação de parâmetros, verifica-se que o modelo acompanha relativamente melhor a variável em termos médios, apesar de não responder tão eficazmente nas cargas mais elevadas.

Apesar de tudo, note-se que os valores de pH medidos experimentalmente não saem significativamente da estreita faixa de estabilidade para os microrganismos anaeróbios, facto este que o modelo traduziu com sucesso.

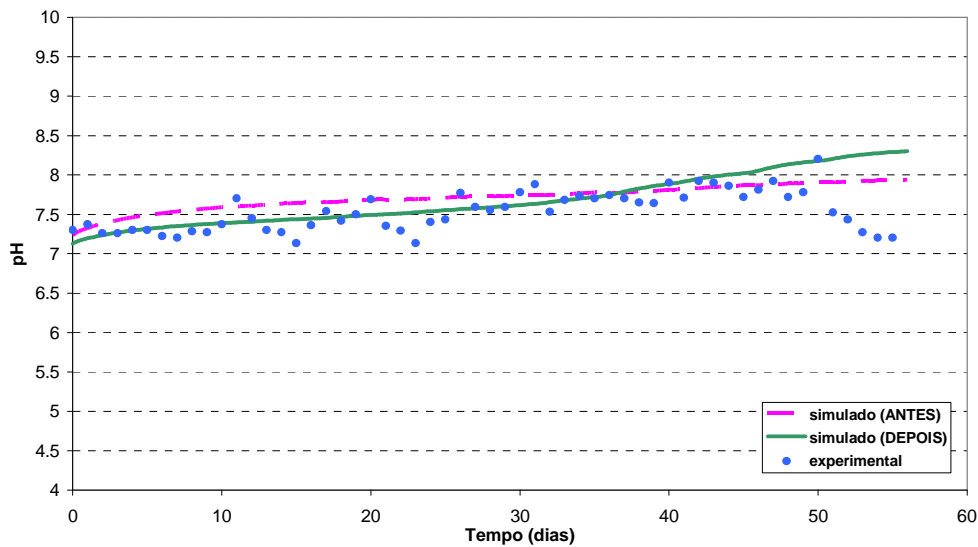


Figura 29: Comparação entre o pH antes e depois do ajuste paramétrico.

Em termos de acidez volátil, durante a estimação de parâmetros não foi considerada a série de valores experimentais relativa ao ácido propiónico. Está patente na Figura 20 que a sua acumulação é praticamente insignificante, podendo-se considerar, em boa medida, que a totalidade de acidez volátil observada no ensaio experimental SC1 se deve ao ácido acético. Posteriormente, a análise de sensibilidade demonstrou pouca influência no processo por parte dos parâmetros relacionados com a degradação do propionato.

Na Figura 30 pode observar-se o resultado da afinação do modelo relativamente à acidez volátil. Comparativamente à situação antes da estimação paramétrica, verifica-se que o ajuste efectuado continua a não reproduzir os valores experimentais nas cargas mais baixas, subestimando a acumulação de AOV até aos trinta dias. No entanto, a estimação de parâmetros para o acetato permitiu melhorar consideravelmente a aproximação àquela variável, durante as cargas intermédias e as mais elevadas.

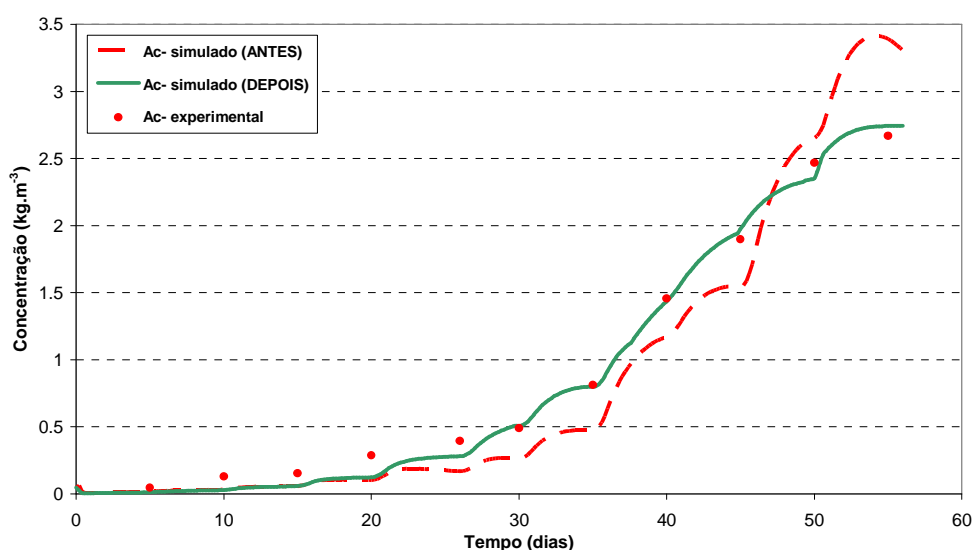


Figura 30: Comparação entre os AOV (ácido acético) antes e depois do ajuste paramétrico.

5.4. Validação

A validação do modelo apresentado pressupõe a sua avaliação utilizando dados independentes, isto é, séries experimentais que não tenham sido utilizadas na etapa calibração. Neste sentido, nem sempre o objectivo da validação é o de viabilizar a utilização do modelo num número alargado de aplicações, mas também de o refutar, no caso de ocorrerem desvios significativos entre a simulação e o valor experimental (Jeppsson, 1996). Contudo, é importante que os testes finais submetam o modelo construído a condições significativamente diferentes daquelas que serviram para a sua verificação, permitindo o apuramento das condições em que este actua de forma realista.

Na ausência de dados suficientes sobre o processo industrial de referência deste estudo, a validação efectuada baseou-se na simulação no reactor experimental SC2 contendo condensado e melaço na alimentação, numa proporção 40:1 em termos de matéria orgânica. Alguns dos resultados práticos do ensaio permitiram assim avaliar o desempenho global do modelo, munido já da afinação paramétrica discutida anteriormente, para uma condição diferente de alimentação, designada por cenário D.

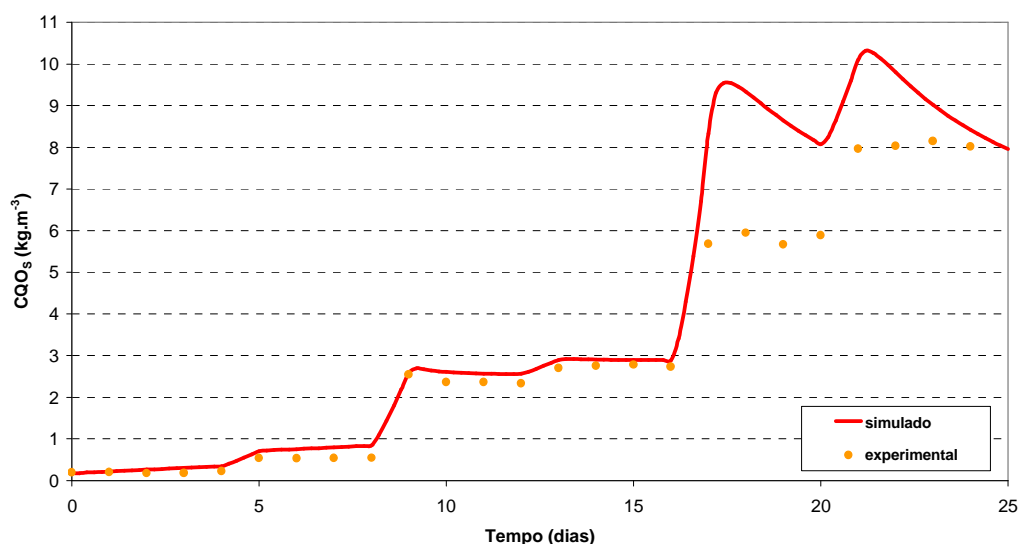
A Tabela 32 representa as condições iniciais de simulação do cenário D, correspondendo ao ensaio SC2. À semelhança do ensaio SC1 (cenário C), foi introduzido um incremento de carbono inorgânico proporcional à carga aplicada, na definição das condições de alimentação.

Tabela 32: Condições de arranque para a simulação do reactor SC2 (cenário D).

	Parâmetro/variável	Cenário D
	Volume útil do reactor (m^3)	0,005
	Volume da fase gasosa (m^3)	0,0015
	Intervalo de simulação (dias)	25
	Passo de integração (dias)	Variável
ALIMENTAÇÃO	Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$)	[Q na Tabela 24]
	Carga orgânica aplicada ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$)	[Carga orgânica na Tabela 24]
	Acetato ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	[Condensado na Tabela 24]
	Açúcares ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	[Melaço na Tabela 24]
	Inertes solúveis ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0
	Inertes particulados ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0
	Complexos particulados ($\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3}$)	0
	Carbono inorgânico ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Variável

Para efeitos de uma validação generalizada, faz-se seguidamente a avaliação das simulações de quatro variáveis produzidas pelo modelo para o cenário D. Uma vez que se pretende apenas avaliar a qualidade do ajuste da simulação aos dados experimentais, não serão tecidas considerações particulares para cada carga aplicada, podendo estas ser consultadas na Tabela 24.

Na Figura 31 representa-se a comparação entre a evolução de CQO_s à saída do reactor SC2 e da evolução simulada no cenário D.

**Figura 31:** Evolução da CQO_s à saída do reactor experimental (SC2) e simulada (cenário D).

Surpreendentemente, verifica-se a existência de patamares na simulação, fenómeno este que não tinha sido observado anteriormente nas simulações da degradação anaeróbia do acetato na ausência de um co-substrato. A evolução da CQO_s

simulada permite verificar que os patamares formados correspondem muito satisfatoriamente aos valores experimentais observados em cada uma das cargas ensaiadas no reactor SC2.

Deste bom ajuste exceptuam-se as duas cargas mais elevadas, que resultaram numa simulação que sobreavalia a CQO do efluente tratado, subestimando a capacidade de adaptação dos microrganismos à inibição provocada pelo substrato. No entanto, mesmo evidenciando-se dois picos no início destas cargas (cerca de 40% superiores aos valores experimentais), o modelo prevê que o reactor consiga recuperar a capacidade de remoção, fenómeno descrito pelas quedas observadas no final das cargas referidas. Este fenómeno poderá indicar ainda que o modelo não previu o efeito benéfico do sacarídeo no estímulo das propriedades microbianas para remoção de matéria orgânica, observado sobretudo nas cargas mais elevadas (Silva et al., 2007).

As Figuras 32 e 33 representam, respectivamente, a produção e metano e o conteúdo metanogénico de biogás. Na Figura 32, pode verificar-se, uma vez mais, a existência de patamares previstos pelo modelo, de acordo com as crescentes cargas ensaiadas. Em geral, o modelo prevê com alguma notoriedade os estados estacionários que se tentaram atingir. Contudo, a observação experimental não permite concluir a existência de estados estacionários evidentes na produção de metano. Este caudal é ainda ligeiramente sobrestimado na simulação, sugerindo que o modelo não reconhece correctamente a competição das espécies biológicas não-metanogénicas, potenciadas pela presença de melaço, com as espécies metanogénicas (Silva et al., 2007).

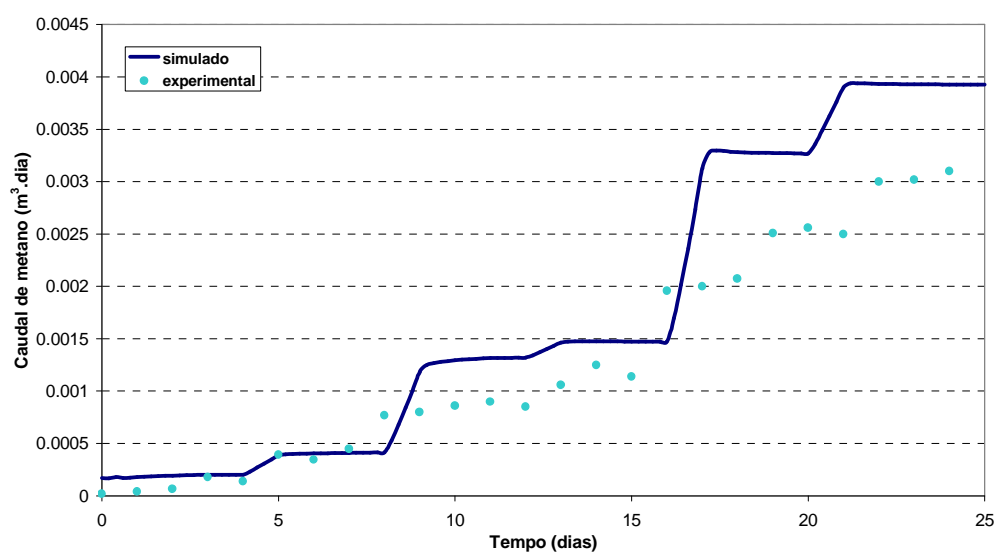


Figura 32: Evolução da produção de metano à saída do reactor experimental (SC2) e simulada (cenário D).

O efeito da competição ecológica é evidenciado por baixo conteúdo metanogénico do biogás, que pode ser observado na Figura 33, nas cargas mais elevadas.

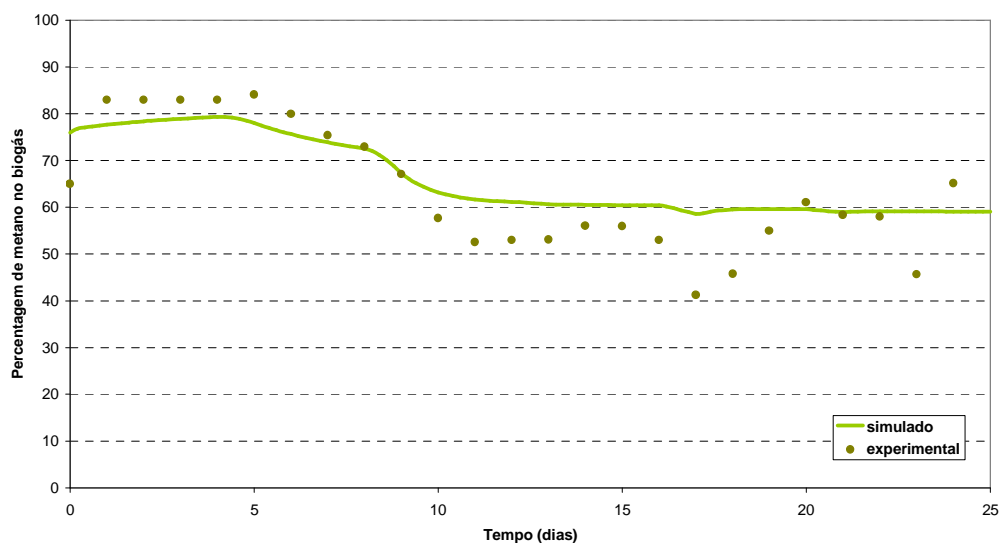


Figura 33: Evolução da percentagem de metano no biogás experimental (SC2) e simulada (cenário D).

Até certo ponto, o modelo consegue prever este decréscimo percentual da percentagem de metano à medida que a adição absoluta de melaço é incrementada, chegando mesmo a prever uma quebra esporádica observada no 17.º dia de operação. Em geral, o modelo prevê ainda que o aumento de carga após este momento não prejudica o conteúdo relativo de metano no biogás, situando-se este em cerca de 59%.

A Figura 34 representa a evolução do pH ao longo do ensaio SC2.

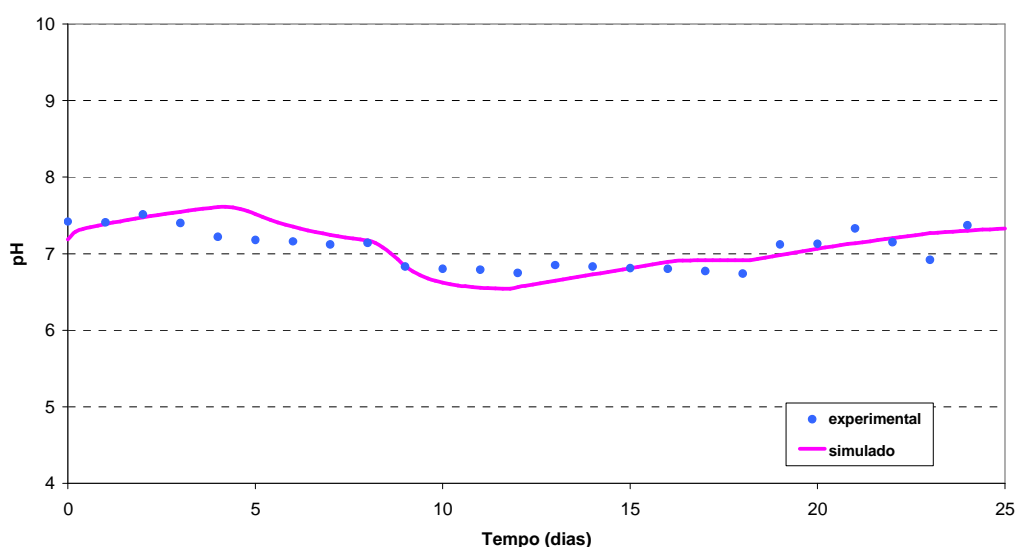


Figura 34: Evolução do pH experimental (SC2) e simulada (cenário D).

Ao longo do estudo, a variável pH revelou sempre ser relativamente mal modelada, facto que permanece evidente na validação, reportando à Figura 34. Apesar de o modelo não ser capaz de prever a relativa variabilidade observada experimentalmente, pode dizer-se que, na simulação deste cenário, foi prevista uma queda significativa observada a meio do tempo de operação, indiciando alguma sensibilidade do processo biológico à produção de compostos intermediários.

Uma consequência imediata da diminuição de pH no ensaio SC2 é o aumento da concentração de CO₂ na fase gasosa, indiciado pela diminuição da percentagem de metano (Figura 33), comparativamente com o ensaio sem adição de melaço. O CO₂ é altamente solúvel e facilmente convertível em alcalinidade de bicarbonato, mediante o pH e os iões disponíveis para o equilíbrio. Assim, o conteúdo em CO₂ do biogás depende não só da composição química do substrato, mas também do pH, diminuindo com o aumento deste parâmetro (Lee et al., 1989). Outra consequência é que os baixos valores de pH favorecem a comunidade acetogénica, levando a um aumento da produção de acidez volátil (Speece e McCarty, 1964), apesar de, para efeitos de validação geral, não ter sido considerada a simulação dos AOV.

Em geral, a validação apresentada foi feita com base no senso comum e na observação gráfica, sendo complementada com alguns pressupostos teóricos sobre a degradação anaeróbia deste efluente. Em princípio, os resultados comprovados demonstram capacidade de o modelo poder ser aplicado a um reactor industrial genérico tratando condensado proveniente de uma fábrica de pasta de papel pelo processo ao sulfito.

Adicionalmente, a validação deve ser mais extensa, recorrendo ao uso de métodos estatísticos baseados na predição de erros, especialmente se o modelo for utilizado em políticas de gestão. Na tomada de decisões operacionais, seria ainda importante verificar as incertezas associadas à estrutura do modelo, aos parâmetros e condições iniciais e ainda às variáveis externas (Jeppsson, 1996).

Nesta tarefa, ficou patente a importância de não aceitar incondicionalmente os resultados do modelo, por mais ajustados que pareçam, sem questionar profundamente a sua estrutura e pressupostos. Esta discussão é particularmente pertinente nos sistemas de tratamento de efluentes mais complexos, à escala industrial, até porque não existe “o modelo ideal” que descreva fielmente a realidade. Por último, a validação final só pode

ser conseguida a longo prazo, fazendo uso, com espírito crítico, de valores de operação durante largos períodos de tempo.

6. ANÁLISE CRÍTICA E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

No desenvolvimento deste trabalho, as principais dificuldades prendem-se com o facto de se pretender elaborar um modelo tão geral quanto possível. Da pesquisa bibliográfica efectuada resultaram várias sugestões para melhoramentos que, no entanto, não puderam ser implementados por questões de disponibilidade temporal. Salvaguardando que os resultados simulados são tão precisos quanto os parâmetros especificados, salienta-se ainda o facto de não existirem muitos estudos que sugiram parâmetros de degradação anaeróbia do condensado gerado pela indústria de pasta de papel.

Recordando que um modelo se pretende tão simples quanto possível e tão complexo quanto necessário para abranger uma vasta representação da realidade do processo anaeróbio, este não deverá ter um número elevado de *inputs*, inviabilizando a sua aplicação sem um conjunto de análises experimentais demasiado onerosas.

De facto, o modelo aqui apresentado possui um vasto conjunto de variáveis e coeficientes que variam consoante o substrato estudado e que, por um lado, conferem elevada flexibilidade de aplicação, e por outro, dificultam a estimação adequada de parâmetros, se não se dispuser de séries experimentais de dados. O próprio modelo ADM1 tem sido criticado pela necessidade de uma descrição detalhada de intervenientes bioquímicos (Kleerebezem e van Loosdrecht, 2006). Um caso evidente é a necessidade de discernimento entre as várias espécies de microrganismos presentes no processo específico, situação que raramente é observada pelos gestores de estações de tratamento anaeróbio, por dificuldade analítica e por um custo relativamente elevado. No presente trabalho, para efeitos de verificação do modelo, a proporção entre espécies microbianas foi meramente arbitrada.

Trabalhos similares apontaram outros desafios a considerar na utilização do modelo ADM1, tais como a utilização de algumas conjecturas irrealistas resultantes da aplicação directa de conceitos oriundos de modelos de lamas activadas (ASM) (Kleerebezem e van Loosdrecht, 2006), ou ainda a dificuldade em medir experimentalmente todas as variáveis consideradas no modelo e a quantidade significativa de parâmetros a determinar experimentalmente (Carvalho, 2006). Esta última dificuldade pode ser contornada com algum empirismo, conhecendo *a priori* as características biodegradáveis do efluente estudado para uma escolha adequada dos parâmetros a determinar. Kleerebezem e van Loosdrecht (2006) apontam ainda escassez de detalhes quanto aos mecanismos de decaimento e lise celular e subsequente formação de material particulado e/ou solúvel.

Uma das sugestões mais pertinentes para o aperfeiçoamento do modelo apresentado nesta dissertação poderá ser a inclusão adicional de um estado referente ao enxofre, assim como de um grupo de espécies microbiológicas para a sua degradação. Encontra-se amplamente documentado que o condensado proveniente de processos de produção de pasta via sulfito contém teores significativos de compostos sulfídricos. Batstone e Keller (2003) sugerem ainda a inclusão suplementar de dois estados e uma equação relativos à precipitação de carbonato de cálcio o que, no presente contexto, se torna importante atendendo à utilização de uma corrente de cal na neutralização do efluente real estudado.

Adicionalmente, a modelização do pH poderá assumir-se ainda como insatisfatória enquanto é utilizado o pressuposto de equilíbrio químico entre os iões na fase líquida, na construção de um sistema algébrico para a estimação da concentração de H^+ . Para contornar esta situação, o desenvolvimento do ADM1 utilizando as formas iónicas como variáveis de estado foi inicialmente proposto por Rosen e Jeppsson (2006) e deverá ser objecto de investigação futura, uma vez que o cálculo do pH exerce uma forte influência em todos os processos implícitos no modelo. De facto, a pertinência deste cálculo específico tem marcado os últimos desenvolvimentos do modelo ADM1 por parte de vários investigadores. Entre outros, Smith e Chen (2006), Zaher e Vanrolleghem (2006) e Rosen et al. (2006) propõem diferentes abordagens computacionais para a solução do equilíbrio iónico requerido pelo ADM1.

Relativamente à implementação informática do modelo, o desempenho do modelo implementado em Matlab/Simulink® apresenta-se menos coerente com a realidade do que no caso implementado em Aquasim®, em parte devido a não terem sido atingidos estados estacionários durante a simulação preliminar. Os problemas de valor inicial para o método de resolução numérica do sistema afiguram-se também mais difíceis de solucionar, uma vez que, ao contrário do Aquasim®, a variação de pequenos valores nas condições iniciais de integração produz elevada variabilidade nos resultados.

O refinamento do modelo em Matlab/Simulink® deverá focar-se na reformulação do equilíbrio de cargas, abandonando o pressuposto de equilíbrio químico entre os iões e distribuindo as variáveis relativas a iões em equações diferenciais ordinárias, passando o modelo a funcionar como um sistema estritamente diferencial. Esta hipótese não foi testada no âmbito deste trabalho e poderá ser alvo de investigação futura, assim como uma dedicada análise de sensibilidade sobre o modelo implementado nesta aplicação.

Na generalidade, os autores do modelo ADM1 salvaguardam que o valor do seu trabalho se prende principalmente com a definição de um sistema uniformizado e estruturado no que respeita a nomenclatura, cinética, bioquímica e físico-química, elementos estes que são, em boa medida, independentes do tipo de aplicação (Batstone et al., 2002). Estes autores admitem a omissão de alguns processos importantes, devido ao facto de, naquele momento, não existir informação bibliográfica suficiente, sugerindo ainda algumas áreas de investigação futura tais como a descrição detalhada dos efeitos de compostos inibitórios, o estudo da dinâmica das populações biológicas através das várias gamas de temperatura operacional e a implementação de métodos expeditos para identificação de parâmetros (Batstone et al., 2002; Rosen e Jeppson, 2006).

7. CONCLUSÕES GERAIS

Sumariamente, o trabalho desenvolvido permitiu deduzir as seguintes conclusões pontuais sobre o processo modelado:

- As simulações em regime estacionário permitiram verificar a consistência lógica do modelo implementado em Aquasim®, nomeadamente devido às seguintes evidências: o acetato alimentado beneficia principalmente as espécies metanogénicas acetoclásticas (X_{ac}), provoca decaimento das demais e conduz a uma produção significativa de metano; a ocorrência de componentes particulados numa tendência estacionária é a resposta ao decaimento celular, enquanto fenómeno cíclico definido no ADM1. Por outro lado, o aumento de carga orgânica produz instabilidade, o que se traduz em ausência de remoção de CQO_s , ausência de metano no biogás, queda de pH e decaimento acentuado da biomassa.
- Em condições dinâmicas, o modelo desenvolvido com base no ADM1 produz simulações relativamente próximas do efeito de aumento de carga aplicada a reactores laboratoriais semi-contínuos exercido na variável CQO_s . Os resultados indicam que o modelo tende a subestimar a remoção de matéria orgânica quando são aplicadas cargas mais elevadas, tanto no caso sem melaço (após o ajuste paramétrico) como no caso de adição do sacarídeo. Para o primeiro caso, o modelo não consegue prever a existência de patamares indicadores de estado estacionário, por se tratar de substratos simples como o acetato. Esta dificuldade parece ter sido ultrapassada quando se procede à admissão de um co-substrato como o sacarídeo, sugerindo que este induz maior estabilidade ao reactor anaeróbio.
- Relativamente à produção de metano, o modelo prediz claramente a ocorrência de patamares em cada uma das cargas ensaiadas. No caso do cenário D, contendo alimentação de sacarídeo, o comportamento da simulação é simétrico ao do cenário C: neste último caso, existe uma forte discrepância entre os baixos valores observados experimentalmente e os valores simulados, o que leva a concluir que o modelo não traduz correctamente a inibição metanogénica provocada pelo próprio substrato, aplicado numa carga elevada. Do ponto de vista experimental, esta situação não ocorreu no cenário D, tendo o modelo previsto a tendência de comportamento observada, ainda que sobrestimada em cerca 30% relativamente aos valores experimentais. Verificou-se ainda que, mesmo depois da afinação paramétrica, o modelo não explica a maior dificuldade em obter

produções metanogénicas estacionárias nas cargas mais elevadas, muito provavelmente devido a uma inibição metanogénica não contemplada no seu desenvolvimento.

- Apesar das dificuldades encontradas na modelização do equilíbrio iónico do sistema, a simulação do pH coincide claramente com o intervalo de valores experimentais observados. Diferentes autores, cujos resultados simulados do pH foram semelhantes aos do presente estudo, apontaram este cálculo como a maior fonte de erros do modelo ADM1. Apesar de pouco se poder concluir relativamente à oscilação experimental observada, particularmente no cenário C, devido à omissão de valores experimentais de alcalinidade, a simulação prevê alguma sensibilidade à produção de intermediários e a consequente recuperação que coincide com o aumento da adição de soluções-tampão.
- A modelização do sistema de sólidos biológicos não pôde ser validada, dado que o método utilizado na análise experimental de sólidos não permite discernir qualitativamente as espécies biológicas envolvidas no processo anaeróbio. Todavia, a simulação dinâmica indica um acentuado decrescimento da biomassa que não metaboliza directamente o acetato, ao contrário do que acontece com as espécies metanogénicas acetoclásticas (X_{ac}).
- A análise de sensibilidade revela que as variáveis do modelo são sensíveis a vários parâmetros, alguns deles dificilmente identificáveis. Em consequência, a estimação de parâmetros deve ser alargada e devem ser experimentados outros métodos para este propósito, na tentativa de melhor ajustar as simulações aos resultados experimentais. Contudo, conclui-se claramente que são as variáveis relacionadas com a degradação do ácido acético (k_{m_ac} , K_{s_ac} e Y_{ac}) que mais influenciam o comportamento do modelo. Esta análise indicou ainda forte sensibilidade de quase todas as variáveis testadas a quase todos os parâmetros relacionados com a alimentação. No entanto, por estes terem servido de base ao estudo laboratorial, não faria sentido estudar a sua manipulação, no âmbito deste trabalho.
- A validação confirma o bom desempenho do modelo, sobretudo na simulação de baixas cargas orgânicas aplicadas. No entanto, esta tarefa deve ser vivamente aprofundada, na tentativa de melhor delinear uma metodologia que permita afinar os parâmetros de forma mais eficaz. A calibração deveria ainda ter sido revisitada, para o caso do reactor SC2, efectuando nova análise de sensibilidade para

conhecer a influência da presença do sacarídeo com maior exactidão, e abrindo as portas a uma estimação de parâmetros relacionados com a degradação deste co-substrato.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrews, J.F. (1971). *Kinetic models in biological waste treatment processes*, Biotechnology & Bioengineering Symposium No.2, John Wiley & Sons, 5-33.
- Andrews, J.F. (1974). *Dynamic models and control strategies for wastewater treatment processes*, Water Research **8**, 261-289.
- Andrews, J.F., Graef, S.P. (1971). *Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process*. In: Anaerobic Biological Treatment Processes (Gould, R.F., editor), American Chemical Society, 126-162.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K. (1993). *A mathematical model for dynamic simulations of complex substrates: focusing on ammonia inhibition*, Biotechnology and Bioengineering **42**, 159-166.
- APHA (American Public Health Association) (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th edition, Washington DC, USA.
- Aquino, S.F., Chernicharo, C.A. (2005). *Acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle*, Engenharia Sanitária e Ambiental **10**(2), 52-161.
- Arroja, L. (2007). Comunicação pessoal (arroja@ua.pt).
- Azeiteiro, C., Capela, I.F., Duarte, A.C. (2001). *Dynamic model simulations as a tool for evaluating the stability of an anaerobic process*, Water SA **27**(1), 109-114.
- Batstone, D. (2006). *Mathematical modelling of anaerobic reactor treating domestic wastewater: rational criteria for model use*, Reviews in Environmental Science and Biotechnology **5**, 57-71.
- Batstone, D., Keller, J., Newell, B., Newland, M. (1997). *Model development and full scale validation for anaerobic treatment of protein and fat based wastewater*, Water Science & Technology **36**(6-7), 423-431.
- Batstone, D.J. (2001). *Software releases: IWA Anaerobic Digestion Model No.1 – Case in Aquasim 2.0 and Microsoft Excel format*. [Disponível em <http://awmc.uq.edu.au/publications.html>]
- Batstone, D.J., Keller, J. (2003). *Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No.1 (ADM1)*, Water Science & Technology **47**(12), 199-206.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A. (IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes) (2002). *Anaerobic Digestion Model No. 1*, Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing, London, UK.
- Benjamin, M.M., Woods, S.L., Ferguson, J.F. (1984). *Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents*, Water Research **18**(5), 601-607.
- Berry, J., Houston, K. (1995). *Mathematical modelling*, Edward Arnold, UK.
- Boe, K. (2006). *Online monitoring and control of the biogas process*, Ph.D. thesis, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark.
- Bryant, M.P., Tzeng, S.F., Robinson, I.M., Joyner Jr., A.E. (1971). *Nutrient requirements of methanogenic bacteria*. In: Anaerobic Biological Treatment Processes (Gould, R.F., editor), American Chemical Society, 23-40.
- Budiastuti, H. (2004). *Intensification of single stage continuously stirred tank anaerobic digestion process using carriers*, Ph.D. Thesis, Murdoch University, Australia.
- Capela, I. (2007). Comunicação pessoal (icapela@ua.pt).

- Carvalho, K.Q. (2006). *Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: modelos matemáticos e resultados experimentais*, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.
- Cecchi F., Pavan P., Mata-Alvarez J., Bassetti A., Cozzolino C. (1991). *Anaerobic digestion of municipal solid waste. Thermophilic versus mesophilic performance at high solids*, Waste Management and Research **9**, 305-315.
- Cheremisinoff, N.P. (2002). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*, Butterworth & Heinemann, USA.
- Cheremisinoff, N.P. (1996). *Biotechnology for water and wastewater treatment*, Noyes Publications, USA.
- Chitranshi, U.B., Swamee, P.K., Chand, D. (1983). *Mathematical modelling of anaerobic digestion process*, Indian Journal of Environmental Health **25**(2), 100-119.
- Chynoweth, D.P., Pullammanappallil, P.C. (2000). *Anaerobic digestion of municipal solid wastes*. In: Microbiology of Solid Waste, Palmisano A.C. e Barlaz M.A. editors, 1-69.
- Coelho, N.M.G. (2003). *Avaliação do comportamento de reactores UASB operados de um modo intermitente no tratamento de efluentes de indústrias de lacticínios*, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Costello, D.J., Greenfield, P.F., Lee, P.L. (1991). *Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor – I. Model Derivation*, Water Research **25**(7), 847-858.
- Denac, M., Miguel, A., Dunn, I.J. (1988). *Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses wastewater*, Biotechnology and Bioengineering **31**, 1-10.
- Duarte, A.C., Arroja, L.M., Hall, A. (1987). *Inibição do processo de digestão anaeróbia por azoto amoniacal*, Recursos Hídricos **8**(2), 157-162.
- Feng, Y., Behrendt, J., Wendland, C., Otterpohl, R. (2006a). *Implementation of the IWA anaerobic digestion model No.1 (ADM1) for simulating digestion of blackwater from vacuum toilets*, Water Science & Technology **53**(9), 253–263.
- Feng, Y., Behrendt, J., Wendland, C., Otterpohl, R. (2006b). *Parameter analysis of the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 for the anaerobic digestion of blackwater with kitchen refuse*, Water Science & Technology **54**(4), 139-147.
- Flor, A.P. (2006). *Comportamento de reactores anaeróbios tratando da fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos*, Tese de Doutorado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Frey, H.C., Patil, S.R. (2002). *Identification and review of sensitivity analysis methods*, Risk Analysis **22**(3), 553-578.
- Galbraith, H., Miller, T.B., Paton, A.M., Thomson, J.K. (1971). *Antibacterial activity of long chain fatty acids and reversal with calcium, magnesium, ergocalciferol and cholesterol*, Journal of Applied Bacteriology **34**, 803-813.
- Garcia, J.L. (2003). *Reactor sizing, process kinetics, and modelling of anaerobic digestion of complex wastes*, in Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, IWA Publishing, 21-56.
- Gerardi, M.H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.

- Graef, S.P., Andrews, J.F. (1974). *Stability and control of anaerobic digestion*, Journal of Water Pollution Control Federation **46**, 666-683.
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B. (1983). *Conversion processes in anaerobic digestion*, Water Science & Technology **15**, 127-167.
- Gunnerson, C.G., Stuckey, D.C. (1986). *Anaerobic digestion – principles and practices for biogas systems*, World Bank Technical Paper no. 49, Integrated Resource Recovery Series, The World Bank, Washington D.C., USA
- Hanaki, K., Noike, T., Matsumoto, J. (1985). *Mathematical modelling of the anaerobic digestion process*, Mathematical Models in Biological Waste Water Treatment, Jorgensen & Gromiec editors, Elsevier, 583-635.
- Hannon, B., Ruth, M. (1997). *Modeling dynamic biological systems*, Springer-Verlag New York, USA.
- Harper, S.R., Pohland, F.G. (1987). *Enhancement of anaerobic treatment efficiency through process modification*, Journal of Water Pollution Control Federation **59**, 152-161.
- Hayes, T.D., Theis, T.L. (1976). *Effects and fate of selected heavy metals in anaerobic digestion*, 31st Annual Purdue Industrial Waste Conference, 157-173.
- Huete, E., de Gracia, M., Ayesa, E., Garcia-Heras, J.L. (2006). *ADM1-based methodology for the characterisation of the influent sludge in anaerobic reactors*, Water Science & Technology **54**(4), 157-166.
- Hoh, C.Y., Cord-Ruwisch, R. (1996). *A practical kinetic model that considers end product inhibition in anaerobic digestion processes by including the equilibrium constant*, Biotechnology and Bioengineering **51**, 597-604.
- Jeong, H.S., Suh, C.W., Lim, J.L., Lee, S.H., Shin, H.S. (2005). *Analysis and application of ADM1 for anaerobic methane production*, Bioprocess and Biosystems Engineering **27**, 81-89.
- Jeppsson, U. (1996). *Modelling aspects of wastewater treatment processes*, Ph.D. Thesis, Department of Electrical Engineering and Automation, Lund Institute of Technology, Sweden.
- Jones, R.M., Hall, E.R. (1989). *Assessment of dynamic models for a high rate anaerobic treatment process*, Environmental Technology Letters **10**, 551-566.
- Jorgensen, S.E. (1994). *Models as instruments for combination of ecological theory and environmental practice*. Ecological Modelling **75/76**, 5-20.
- Kalyuzhnyi, S.V. (1997). *Batch anaerobic degradation of glucose and its mathematical modelling: description, verification and application of the model (II)*, Bioresource Technology **59**, 249-258.
- Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M.C.M. (2006). *Critical analysis of some concepts proposed in ADM1*, Water Science & Technology **54**(4), 51-57.
- Kuang, Y. (2002). *Enhancing anaerobic degradation of lipids in wastewater by addition of co-substrate*, Ph.D. Thesis, School of Environmental Science, Murdoch University, Australia.
- Kugelman, I.J. (1971). *Toxicity, synergism and antagonism in anaerobic waste treatment process*. In: Anaerobic Biological Treatment Processes (Gould, R.F., editor), American Chemical Society, 55-90.

- Lawrence, A.W. (1971). *Application of process kinetics to design of anaerobic process*. In: Anaerobic Biological Treatment Processes, Gould, R.F. editor, American Chemical Society, 163-189.
- Lawrence, A.W., McCarty, P.L. (1964). *The role of sulphide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment*, Journal of Water Pollution Control Federation **37**(3), 392-406.
- Lee, J.W., Peterson, D.L., Stickney, A.R. (1989). *Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters*, TAPPI Environmental Conference, 473-496.
- Lettinga, G. (2005). *The anaerobic treatment approach towards a more sustainable and robust environmental protection*, Water Science & Technology **152**(1-2), 1-11.
- Lusk, P. (1998). *Methane recovery from animal manures – the current opportunities casebook*, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, Washington DC.
- Lyberatos, G., Skiadas, I.V. (1999). *Modelling of anaerobic digestion – a review*, Global Nest: the International Journal **1**(2), 63-76.
- Malina, J.F., Pohland, F.G. (1992). *design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*, Water Quality Management Library – Vol.7, Technomic, USA.
- Mata-Alvarez J. (2003). *Fundamentals of the anaerobic digestion process*. in: biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, Mata-Alvarez J. Editor, IWA Publishing, 1-18.
- McCarty, P.L. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals*, Public Works October – December.
- McCarty, P.L. (1971). *Energetics and kinetics of anaerobic treatment*. In: Anaerobic Biological Treatment Processes (Gould, R.F., editor), American Chemical Society, 91-107.
- McCarty, P.L., McKinney, R.E. (1961). *Volatile acid toxicity in anaerobic digestion*, Journal of Water Pollution Control Federation **33**(3), 223-232.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater engineering. Treatment disposal and reuse*. Civil engineering series -Third edition, McGraw-Hill International Editions.
- Moleta, R., Verrier, D., Albagnac, G. (1986). *Dynamic modelling of anaerobic digestion*, Water Research **20**(4), 427-434.
- Monnet, F. (2003). *An introduction to anaerobic digestion of organic wastes - Final Report*, Remade, Scotland.
- Mosey, F.E. (1983). *Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose*, Water Science & Technology **15**, 209-232.
- Mosey, F.E., Hughes, D.A. (1975). *The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion*, Journal of Water Pollution Control **74**, 18-39.
- Mu, S.J., Zeng, Y., Tartakovsky, B., Wu, P. (2007). *Simulation and control of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor using an ADM1-based distributed parameter model*, Industrial & Engineering Chemistry Research **46**, 1519-1526.
- Nelder, J., Mead, R. (1965). *A simplex method for function minimization*, Computer Journal **7**, 308-313.

- Nopharatana, A., Pratap, C., Pullammanappallil, P.C., William P. (2003). *A dynamic mathematical model for sequential leach bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste*, Biochemical Engineering Journal **13**, 21-33.
- Novaes, R.F.V. (1986). *Microbiology of anaerobic digestion*. Water Science & Technology **18**, 1-14.
- Parker, W.J. (2005). *Application of ADM1 model to advanced anaerobic digestion*, Bioresource Technology **96**, 1832-1842.
- Pauw, D. (2005). *Optimal experimental design for calibration of bioprocess models: a validated software toolbox*, Ph.D. Thesis, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Belgium.
- Pauw, D., Vanrolleghem, P.A. (2006). *Designing and performing experiments for model calibration using an automated iterative procedure*, Water Science & Technology, **53**(1), 117-127.
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E. (1991). *Kinetics of anaerobic treatment*, Water Science & Technology **24**(8), 35-59.
- Peña-Varon, M.R. (2002). *Advanced primary treatment of domestic wastewater in tropical countries: development of high-rate anaerobic ponds*, Ph.D thesis, School of Civil Engineering, University of Leeds, UK.
- Pereira, M.A.A.S. (2003). *Anaerobic biodegradation of long chain fatty acids*, Ph.D. Thesis, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Portugal.
- Perry, R.H. (1997). *Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition, McGraw-Hill, Green, D.W, editor, USA.
- Petersen, B., Gernaey, K., Henze, M., Vanrolleghem, P.A. (2003). *Calibration of activated sludge models: a critical review of experimental designs*. In: Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling, (S.N. Agathos and W. Reineke, editors), Kluwer Academic Publishers, 101-186.
- Plazl, I., Pipus, G., Koloini, T. (2003). *Parametric sensitivity of a dynamic model for a pilot single-stage wastewater treatment plant*. In: Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling, (S.N. Agathos and W. Reineke, editors), Kluwer Academic Publishers, 65-72.
- Queen, A.S. (2006). *Simulador de reatores anaeróbios com base no ADM1*, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil.
- Reichert, P. (1994). *Aquasim – a tool for simulation and data analysis of aquatic systems*, Water Science & Technology **30**(2), 21-30.
- Reichert, P. (1995). *Design techniques of a computer program for the identification of processes and the simulation of water quality in aquatic systems*, Environmental Software **10**(3), 199-210.
- Reichert, P. (1998). *Aquasim 2.0 – User Manual*, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG).
- Reineke, W. (2001). *Aerobic and anaerobic biodegradation potentials of microorganisms*, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 2, Part K, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-161.
- Ribes, J., Keesman, K., Spanjers, H. (2004). *Modelling anaerobic biomass growth kinetics with a substrate threshold concentration*, Water Research **38**, 4502-4510.

- Rosen, C., Jeppsson, U. (2006). *Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework*, Technical report, Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Sweden.
- Rosen, C., Vrecko, D., Gernaey, K.V., Pons, M.N., Jeppsson, U. (2006). *Implementing ADM1 for plant-wide simulations in Matlab/Simulink*, *Water Science & Technology* **54**(4), 11-19.
- Ruiz, G., Roca, E., Lema, J.M. (2002). *Selección de variables para la identificación de estados estacionarios en la operación de reactores anaeróbios*, VII Taller y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia, Mérida, México, 166-172.
- Sargent, R.G. (2003). *Verification and validation of simulation models*, Proceedings of the Winter Simulation Conference, Eds: Chick, S., Sanchez, P.J., Ferrin, D., Morrice, D.J., 37-48.
- Salvador, A.F.F. (2007). *Anaerobic biodegradation of oleic acid*, Dissertação de mestrado, Departamento de Biologia e Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Seagren, E.A., Kim, H., Smets, B.F. (2003). *Identifiability and retrievability of unique parameters describing intrinsic Andrews kinetics*, *Applied Microbiology Biotechnology* **61**, 314-322.
- Shampine, L.F. (1982). *Implementation of Rosenbrock methods*, *ACM Transactions on Mathematical Software* **8**(2), 93-113.
- Siegrist, H., Renggli, D., Gujer, W. (1993). *Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment*, *Water Science & Technology* **27**(2), 25-36.
- Silva, F., Bilé, M., Rodrigues, A., Nadais, H., Arroja, L., Capela, I. (2007). *Avaliação do comportamento de um digestor anaeróbio para o tratamento do condensado gerado numa fábrica de pasta de papel*, 9ª Conferência Nacional do Ambiente, Universidade de Aveiro, 669-676.
- Simeonov, I. (1999). *Mathematical modelling and parameters estimation of anaerobic fermentation processes*, *Bioprocess Engineering* **21**, 377-381.
- Smith, S.A., Chen, S. (2006). *Activity corrections for ionization constants in defined media*, *Water Science & Technology* **54**(4), 21-29.
- Sötemann, S.W., Ristow, N.E., Wentzel, M.C., Ekama, G.A. (2005). *A steady state model for anaerobic digestion of sewage sludges*, *Water SA* **31**(4), 511-527.
- Speece, R.E.; McCarty, P.L. (1964). *Nutrient requirements and biological solids accumulation in anaerobic digestion*, *Water Pollution Research* **2**, 305-322.
- Stephenson, R.J., Branion, R.M.R., Pinder, K.L. (1994). *Anaerobic 35°C and 55°C treatment of a BCTM/TMP effluent: Sulphur Management Strategies*, *Water Science Technology* **29**(5-6), 433-445.
- Straub, A.J., Conklin, A.S.Q., Ferguson, J.F., Stensel, H.D. (2006). *Use of the ADM1 to investigate the effects of acetoclastic methanogen population dynamics on mesophilic digester stability*, *Water Science & Technology* **54**(4), 59-66.
- Thomaz, S.F., Fernandes, I., Duarte, A.C., Sá Esteves, J., Batel, A.J. (1995). *Modelização do comportamento dinâmico do processo de digestão anaeróbia*, Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Aveiro, 621-629.

- Toerien, D.F., Thiele, P.G., Pretorius, W.A. (1970). *Substrate flow in anaerobic digestion*, 5th International Conference on Water Pollution Research. San Francisco, CA. USA.
- Valentini, A., Garuti, G., Rossi, A. Tilche, A. (1997). *Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach*, Water Science & Technology **36**(6), 239-246.
- Van Haandel, A.C., Lettinga, G. (1994). *Anaerobic Sewage Treatment – A practical guide for regions with a hot climate*, John Wiley & Sons, UK.
- Vavilin, V.A., Lokshina, L.Y. (1996). *Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity*, Bioresource Technology **57**, 69-80.
- Vavilin, V.A., Vasiliev V.B., Rytov S.V., Ponomarev A.V. (1995). *Modeling ammonia and hydrogen sulfide inhibition in anaerobic digestion*, Water Research **29**(3), 827-835.
- Verma, S. (2002). *Anaerobic Digestion Of Biodegradable Organics In Municipal Solid Wastes*, M.Sc. Thesis, Department of Earth & Environmental Engineering, University of Columbia, USA.
- Vijayaraghavan, K., Murthy, D.V.S. (1997). *Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters*, Bioprocess Engineering **16**, 151-155.
- Villate, J.E. (2007). *Introdução aos Sistemas Dinâmicos – Uma abordagem prática com MAXIMA*, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- Weijers, S.R. (2003). *Model reduction of Activated Sludge Model No.1 and bioprocess models for identification and control*. In: Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling, S.N. Agathos and W. Reineke editors, Kluwer Academic Publishers, 11-63.
- Xing, J., Criddle, C., Hickey, R. (1997). *Effects of a long-term periodic substrate perturbation on an anaerobic community*, Water Research **31**(9), 2195-2204.
- Zaher, U., Rodriguez, J., Franco, A., Vanrolleghem, P.A. (2003). *Application of the ADM1 model to simulate anaerobic digester dynamics using a concise set of practical measurements*, IWA Conference on Environmental Biotechnology, Advancement on Water and Wastewater Applications in the Tropics, December, Kuala Lumpur.
- Zaher, U., Vanrolleghem, P.A. (2006). *General ion recruiting procedure for pH-based calculations*, Environmental Modelling & Software **21**, 739-743.
- Zeigler, B.P., Praehofer, H., Kim, T.G. (2000). *Theory of modeling and simulation – integrating discrete event and continuous complex dynamic systems*, Second Edition, Academic Press, USA.